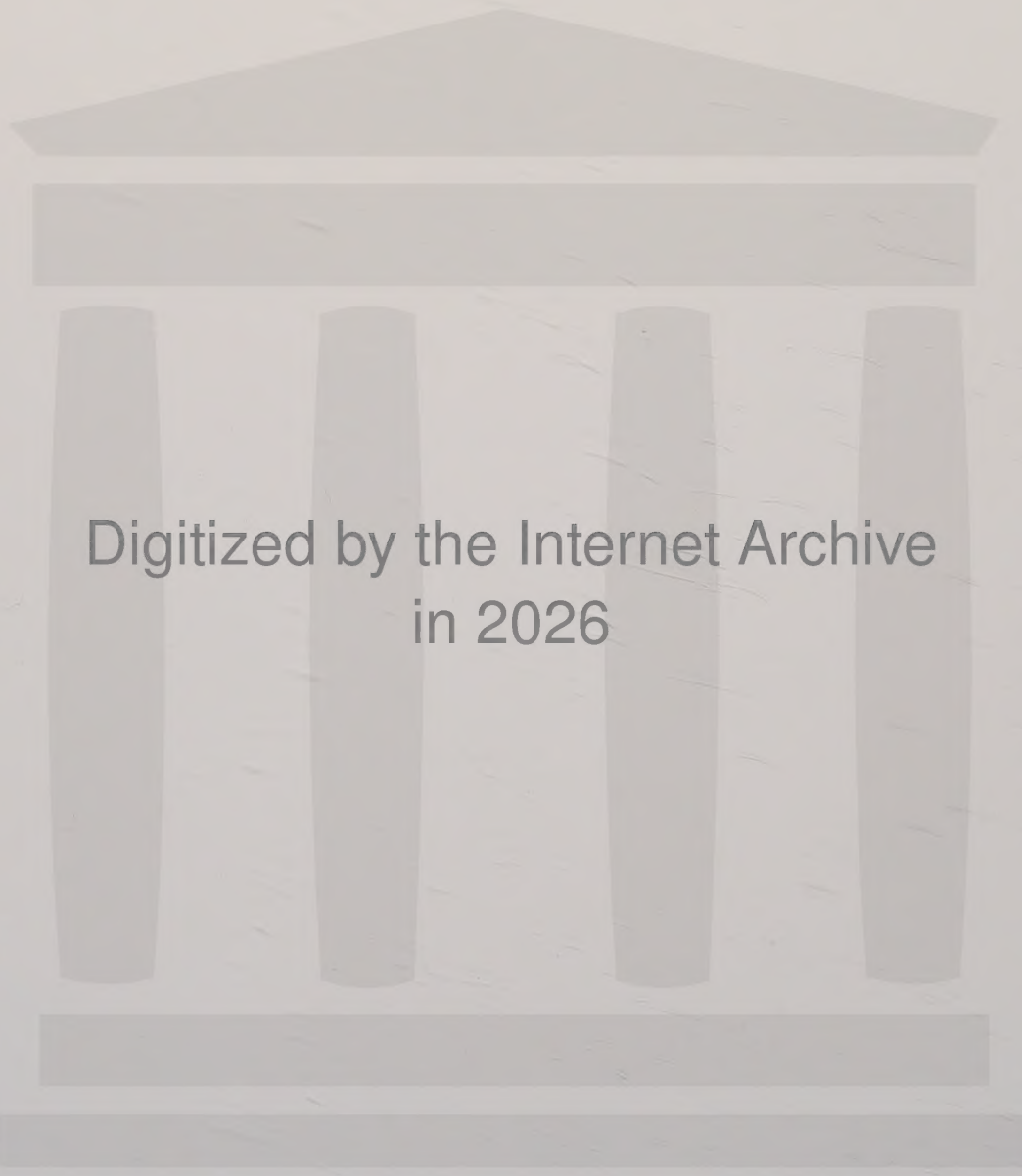


Frankfort a/M  
1906



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41550813\\_0003](https://archive.org/details/IA41550813_0003)





Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

|       |                                                                                                     |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1   | Einführung                                                                                          | 1  |
| 1.2   | Übersicht                                                                                           | 2  |
| 2.    | Phasenübergänge, statistische Mechanik, Gitter-<br>parameter, kritische Exponenten und Renormierung | 3  |
| 3.    | Untersuchung von Magnetisierungs- und Suszeptibilitäts-<br>Curie-Mechanismen                        | 12 |
| 3.1   | Phenomenologische Beschreibung des Curie-Mechanismus<br>für den Ising-Modell                        | 12 |
| 3.2   | Phänomenologische Beschreibung des Curie-Mechanismus<br>für den Heisenberg-Modell                   | 13 |
| 3.2.1 | Modell des Ising-Modells                                                                            | 13 |
| 3.2.2 | Modell des Heisenberg-Modells                                                                       | 14 |
| 4.    | Der Ising-Modell                                                                                    | 15 |
| 4.1   | Statistische Mechanik des Ising-Modells                                                             | 15 |
| 4.2   | Kritische Exponenten und Renormierung                                                               | 17 |
| 4.2.1 | Modell des Ising-Modells                                                                            | 17 |
| 4.2.2 | Modell des Heisenberg-Modells                                                                       | 18 |

Dekan: Prof. Dr. W. Kegel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. L.L. Hirst

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R.J. Jelitto

Tag der Promotion: 2.4.86



# INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                                                           | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                                                                             | 1     |
| 1.1 Einführung                                                                                            | 1     |
| 1.2 Übersicht                                                                                             | 5     |
| 2. Phasenübergänge, statistische Mechanik, Ordnungsparameter, kritische Exponenten und Universalität      | 7     |
| 3. Untersuchung von Phasenübergängen mit der Monte Carlo Methode                                          | 14    |
| 3.1 Berechnung thermodynamischer Erwartungswerte mit dem Monte Carlo Verfahren: "Importance Sampling"     | 14    |
| 3.2 Phasenübergänge und kleine Systeme                                                                    | 22    |
| 3.2.1 Modelle mit kontinuierlichen Phasenumwandlungen                                                     | 23    |
| 3.2.2 Modelle mit diskontinuierlichen Phasenumwandlungen                                                  | 29    |
| 4. Das antiferromagnetische Potts Modell                                                                  | 37    |
| 4.1 Satiationsseffekte contra langreichweitige Ordnung                                                    | 38    |
| 4.2 Kritische Fluktuationen und Phasenübergänge                                                           | 42    |
| 4.2.1 Molekularfeldresultate                                                                              | 42    |
| 4.2.2 Monte Carlo Resultate                                                                               | 47    |
| 4.3 Schlußbemerkungen                                                                                     | 60    |
| 5. Kopplungen von Bahnmomenten im Festkörper: Das verallgemeinerte Superaustauschmodell                   | 63    |
| 5.1 Grundniveaueigenschaften und exakte Resultate                                                         | 70    |
| 5.1.1 Bondtypen, Bondregeln und das Grundniveau des elementaren Würfels                                   | 71    |
| 5.1.2 Exakte Resultate für das Gitter                                                                     | 78    |
| 5.1.2.1 Die perfekt geordneten Gittergrundniveaus von Sektor 1 und Sektor 5                               | 78    |
| 5.1.2.2 Zwei Regionen mit eindimensionaler Unordnung bei $T = 0$ : Sektor 2 und die $1/5$ -Linie          | 79    |
| 5.1.2.3 Zwei Regionen mit endlicher Nullpunktsentropiedichte bei $N = \infty$ : Sektor 4 und $4/5$ -Linie | 82    |
| 5.1.3 Grundniveaueigenschaften auf der $2/3$ -Linie: Satiationsseffekte beim antiferro OSX Modell         | 88    |

|         |                                                                                       |     |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2     | Thermodynamische Eigenschaften des GOSX Modells                                       | 94  |
| 5.2.1   | Die Molekularfeldmethode: Untergitterschemata und Würfellösungen                      | 95  |
| 5.2.2   | Würfellösungen bei tiefen Temperaturen                                                | 99  |
| 5.2.3   | Suchstrategie zur numerischen Lösung des Würfelproblems bei allgemeinen Temperaturen  | 102 |
| 5.2.4   | Das Phasendiagramm in Molekularfeldnäherung                                           | 105 |
| 5.2.5   | Gitterlösungen in Molekularfeldnäherung                                               | 114 |
| 5.2.6   | Das Phasendiagramm nach der Monte Carlo Methode                                       | 116 |
| 5.2.7   | Ordnungsphänomene beim verallgemeinerten Superaustauschmodell in typischen Beispielen | 118 |
| 5.2.7.1 | Kategorie 1: Monte Carlo Resultate für 2/3-Parameter                                  | 119 |
| 5.2.7.2 | Kategorie 2: Monte Carlo und Molekularfeldresultate für 1/5-Parameter                 | 122 |
| 5.2.7.3 | Kategorie 3: Ordnungsverhalten auf der 1/2-Linie                                      | 125 |
| 5.2.7.4 | Kategorie 4: Monte Carlo Resultate für Sektor 4                                       | 128 |
| 5.3     | Zusammenfassung und Schlußbemerkungen zum GOSX Modell                                 | 131 |
| 6.      | Zusammenfassung                                                                       | 136 |

## ANHANG

|     |                                                                                                                     |     |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A.  | Markow Ketten und die Theorie des "Importance Sampling"                                                             | 138 |
| B.  | Tieftemperaturentwicklungen für die freie Energie bei Modellen mit hoher Grundniveauentartung                       | 143 |
| B.1 | Entwicklungen auf der 1/5-Linie                                                                                     | 144 |
| B.2 | Entwicklungen in Sektor 2                                                                                           | 146 |
| C.  | Beweis einer Behauptung aus Abschnitt 5.1.2.3                                                                       | 149 |
| D.  | Analytische Auswertung der Molekularfeldgleichungen bei tiefen Temperaturen am Beispiel von Parametern aus Sektor 1 | 151 |
|     | Literaturverzeichnis                                                                                                | 155 |

## 1. EINLEITUNG

### 1.1 Einführung

Im Kristallgitter sind Freiheitsgrade von benachbarten Ionen in der Regel nicht voneinander unabhängig, sondern werden durch verschiedene physikalische Mechanismen aneinander gekoppelt. Ein bekanntes Beispiel ist die Kopplung der Spinmomente von magnetischen Ionen durch die Austauschwechselwirkung. Durch solche Kopplungen induzierte spontane, langreichweitige Ordnung wird in der vorliegenden Arbeit in Systemen untersucht, in denen sich die interionischen Wechselwirkungen mit naheliegenden Verallgemeinerungen des Ising Modells (Ising 1925) beschreiben lassen. Diese Erweiterungen des Ising Hamiltonoperators sind nötig, weil in vielen physikalischen Anwendungen mehr als zwei Zustände pro Gitterplatz möglich sind und weil die Zustände auch häufig andere Symmetrieeigenschaften als "Ising Spins" besitzen.

Das Ising Modell ist ein sog. semiklassisches Modell, bei dem alle Operatoren im Hamiltonoperator kommutieren, und es wurde ursprünglich für spezielle magnetische Materialien aufgestellt, in denen die Spinmomente der magnetischen Ionen wegen lokaler Anisotropien nur in zwei entgegengesetzten Richtungen orientiert sein können. Da sich aber zeigt, daß zwischen magnetischen Phasenübergängen und anderen Ordnungsphänomenen enge Analogien bestehen, kann man mit dem Ising Modell nicht nur magnetische Ordnung beschreiben, sondern z.B. auch Ordnungs-Unordnungs-Übergänge in binären Substitutionslegierungen. Dazu müssen die beiden Spineinstellungen an jedem Gitterplatz lediglich mit den beiden Atomsorten in der Legierung identifiziert werden. Das qualitativ gleiche Ordnungsverhalten von magnetischer Substanz und binärer Legierung kommt trotz verschiedener physikalischer Wechselwirkungen deshalb zustande, weil diese Systeme in grundlegenden strukturellen Eigenschaften

übereinstimmen: Zwei mögliche Zustände an jedem Gitterplatz und Kopplungen von Nächst-Nachbar Plätzen. Die genaue mikroskopische Struktur der Kopplungen ist dabei uninteressant. Dieses Beispiel zeigt, das überhaupt in der Regel nur wenige charakteristische Eigenschaften bestimmen, wie ein System ordnet. Solche grundlegende Eigenschaften sind z.B. die Symmetrie und die Anzahl der Freiheitsgrade auf den Gitterplätzen, die Reichweite der Kopplungen und die Dimensionalität des Gitters. Wegen dieser Abstraktionsmöglichkeiten bei der Untersuchung von Ordnungsphänomenen lassen sich viele reale Substanzen auf einfache Modelle der statistischen Physik abbilden. Daher ist eine möglichst genaue Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften solcher abstrakter Modelle nicht nur theoretisch von Interesse, sondern auch für praktische Anwendungen sehr wichtig.

Trotz der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten ist das Ising Modell auf Situationen beschränkt, bei denen nur zwei Auswahlmöglichkeiten auf jedem Gitterplatz bestehen. Zur Beschreibung von binären Legierungen mit Leerstellen muß z.B. zumindest auf drei Zustände pro Gitterplatz verallgemeinert werden. Erweitert man das Ising Modell von zwei auf  $q$  Zustände pro Gitterplatz, behält aber weiterhin nur zwei verschiedene Paarenergien für gleiche bzw. verschiedene Zustände auf Nachbarplätzen bei, so entsteht die erste der beiden natürlichen Verallgemeinerungen der Ising Kopplung, die in dieser Arbeit behandelt werden. Ising Modelle mit mehr als zwei Zuständen pro Gitterplatz wurden historisch zwar zuerst von Ashkin und Teller (1943) eingeführt, werden in der Literatur aber meistens als Potts Modelle (Potts 1952) bezeichnet.

Bisher hat man hauptsächlich "ferromagnetische" Potts Modelle untersucht, bei denen gleiche Zustände die Paarenergie minimieren. Hier bildet sich stets eine langreichweitig geordnete Phase, in der auf allen Gitterplätzen der gleiche Zustand bevorzugt besetzt wird. Im "antiferromagnetischen" Fall hingegen muß die langreichweitig geordnete Phase nicht mehr notwendigerweise auftreten. Hier sind verschiedene Zu-

stände bei nächsten Nachbarn energetisch begünstigt. Mit zunehmender Zahl der Zustände pro Gitterplatz gibt es immer mehr Möglichkeiten, Gittergrundzustände aufzubauen, und mit zunehmender Grundzustandsentartung kann die Energie des Gitters bereits durch kurzreichweitige Ordnung minimiert werden, und eine langreichweitig geordnete Phase fehlt.

Die interessante Frage, bis zu wieviel Zuständen pro Gitterplatz das antiferromagnetische Modell ordnet, wurde kürzlich für das einfach kubische Gitter mit Monte Carlo Computersimulationen untersucht (Banavar et al. 1982). Nach diesen Rechnungen gibt es die geordnete Phase nur bis einschließlich  $q = 4$ , während sie bei  $q = 6$  fehlt. Für  $q = 5$  können die Monte Carlo Daten nicht eindeutig interpretiert werden, aber man erwartet unter Vorbehalt keine langreichweitige Ordnung mehr.

In der vorliegenden Arbeit werden daher neue Monte Carlo Rechnungen für das antiferromagnetische Potts Modell auf dem einfach kubischen Gitter vorgestellt. Der Schwerpunkt wird dabei auf dem komplizierten Grenzfall  $q = 5$  liegen, bei dem das Modell, wenn überhaupt, dann nur bei sehr tiefen Temperaturen langreichweitig zu ordnen scheint. Da in diesem Temperaturbereich, wegen Einfriereffekten, Computersimulationen nicht mehr sinnvoll möglich sind, mußten neue Methoden zur Auswertung der Monte Carlo Daten gefunden werden, um mit geeigneten Extrapolationen von höheren Temperaturen aus nach Phasenübergängen in der Nähe des Nullpunkts suchen zu können.

Obwohl sich beim Potts Modell mit der Zahl der Zustände auch die Zahl der möglichen Anwendungen im Vergleich zum Ising Modell vergrößert (vgl. die Übersichtsartikel von Wu 1982 und 1984), bleibt man aber wie im Ising Fall auf hochsymmetrische Kopplungen beschränkt. Situationen, wie beispielsweise die Coulombwechselwirkung zwischen Ladungsverteilungen von Ionen mit Bahnfreiheitsgraden, lassen sich nicht mit Kopplungen nach dem Potts oder Ising Modell beschreiben. Hier kommt es nämlich nicht nur darauf an, ob die Bahnzustände der beiden Ionen gleich oder verschieden

sind, sondern auch darauf, ob die zugehörigen Ladungsverteilungen beispielsweise aufeinander zeigen oder nicht.

Um Systeme behandeln zu können, in denen die Zustände auf den Gitterplätzen wie im Beispiel mit bestimmten Raumrichtungen verknüpft sind, muß das Ising bzw. Potts Modell noch weiter verallgemeinert werden. Die Erweiterung, die in dieser Arbeit untersucht wird, ist eine natürliche Verallgemeinerung des  $q = 3$  Potts Modells auf Systeme, in denen Ionen auf den Plätzen eines einfach kubischen Gitters kubische Triplet-Bahnzustände<sup>\*)</sup> annehmen können. Diese Kopplung wird als "verallgemeinerte orbitale Superaustausch Modell" (GOSX Modell) bezeichnet (Hoppe und Hirst 1985c,d). Der Modell Hamiltonoperator beschreibt die allgemeinste semiklassische Kopplung zwischen Ionen auf Nächst-Nachbar Plätzen, die mit der Symmetrie des Gitters verträglich ist und enthält das  $q = 3$  Potts Modell als Spezialfall.

In der Bezeichnung des GOSX Modells deutet sich bereits an, daß die Kopplung der Bahnfreiheitsgrade durch die Superaustauschwechselwirkung entsteht. Mit dem GOSX Modell läßt sich die Ordnung der Bahnmomente von magnetischen Ionen in Isolatoren immer dann beschreiben, wenn die Spinfreiheitsgrade in einer mikroskopisch hergeleiteten vollständigen Superaustauschkopplung (Hirst 1985) in bestimmten Grenzfällen eliminiert werden können (Hoppe und Hirst 1983). Ein zur GOSX Kopplung isomorphes Modell wurde außerdem von Höck und Mitarbeitern (1978) bei der Untersuchung von strukturellen Phasenübergängen verwendet. Hier beziehen sich die kubischen Triplet-Zustände allerdings nicht auf elektronische Freiheitsgrade, sondern auf drei mögliche Verzerrungszustände von oktahedrischen Ionenkomplexen. Schließlich kann man mit dem GOSX Modell auch phänomenologisch die Coulombabstoßung von gerichteten Ladungsverteilungen von benachbarten, bahnentarteten, magnetischen Ionen im Gitter beschreiben.

---

<sup>\*)</sup> Ein einfaches Beispiel für kubische Triplet-Bahnzustände sind die Wellenfunktionen eines einzelnen p-Elektrons, die als  $x$ ,  $y$  und  $z$  multipliziert mit einer einheitlichen Radialfunktion gewählt werden können. Die Zustände beschreiben um die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achse zentrierte Ladungsverteilungen.

Qualitativ neu gegenüber dem  $q = 3$  Potts Modell sind Richtungsabhängigkeiten in der Paarenergie, die beim GOSX Modell dadurch entstehen, daß i.a. die gerichteten Zustände auf den Gitterplätzen jeweils zu bestimmten nächsten Nachbarn bevorzugt koppeln. Die interessante Frage, wie sich diese Richtungsabhängigkeiten auf das Ordnungsverhalten auswirken, ist bisher nur für spezielle Modellparameter untersucht worden (Höck et al. 1978). Daher waren neue Untersuchungen des Ordnungsverhaltens des GOSX Modells notwendig, die in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden. Hier sind nicht nur alle unterschiedlichen Modellparameter zugelassen, sondern es werden auch genauere Methoden verwendet. Die Methoden umfassen exakte Lösungen, Rechnungen im Rahmen der Molekularfeldnäherung und Monte Carlo Computersimulationen. Die exakten Lösungen sind allerdings auf Grundzustandseigenschaften beschränkt, beinhalten aber auch nichttriviale Resultate wie die Bestimmung nicht verschwindender Nullpunktsentropiedichten. Die Molekularfeldrechnungen werden ebenfalls nichttrivial, wenn die räumliche Anordnung der ionischen Momente in den geordneten Phasen nicht offensichtlich ist. Es mußten deshalb neue Methoden gefunden werden, die eine vollständige und systematische Suche nach den optimalen Molekularfeldlösungen ermöglichen. Mit quasi exakten Monte Carlo Rechnungen werden schließlich die Molekularfeldresultate überprüft und die tatsächlichen Modelleigenschaften bestimmt.

## 1.2 Übersicht

Zunächst werden in Kapitel 2 die im weiteren benötigten Begriffe aus der statistischen Physik und der Theorie der Phasenübergänge am Beispiel des Ising Modells kurz erläutert. Da sich die thermodynamischen Eigenschaften von Modellen mit den Methoden der statistischen Mechanik nur in Ausnahmefällen

exakt berechnen lassen, ist man in der Regel und so auch bei den Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit auf Näherungsverfahren angewiesen. Kapitel 3 beschäftigt sich mit einem numerischen Verfahren, das insbesondere bei semiklassischen Modellen sehr wichtig ist: der Monte Carlo Methode. Nach einer kurzen Übersicht über den allgemeinen theoretischen Hintergrund der Methode wird detailliert darauf eingegangen, wie sich aus Computersimulationen kleiner Systeme, auf die man aus praktischen Gründen immer beschränkt ist, Aussagen über Phasenübergänge gewinnen lassen, die nur in unendlich ausgedehnten Gittern auftreten können (Stichwort: "Finite Size Effekte"). Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in den Kapiteln 4 und 5, in denen die neuen Resultate für das Potts und das GOSX Modell vorgestellt werden.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit dem Ordnungsverhalten des antiferromagnetischen Potts Modells auf dem einfach kubischen Gitter mit  $q = 3, 4, 5$  und  $6$  Zuständen pro Gitterplatz.

Kapitel 5 ist das bei weitem umfangreichste Kapitel dieser Arbeit, weil beim GOSX Modell in Abhängigkeit von den Modellparametern insgesamt zehn verschiedene Fälle mit jeweils qualitativ anderem Ordnungsverhalten zu unterscheiden sind. Das Kapitel ist wie folgt gegliedert: Zunächst wird darauf eingegangen, wie Kopplungen nach dem GOSX Modell physikalisch entstehen können. Dann werden die Grundzustandseigenschaften des Modells, soweit möglich, exakt behandelt. Nach einem Abschnitt über allgemeine Lösungsverfahren bei der Molekularfeldnäherung wird das Phasendiagramm des Modells in dieser Näherung und mit Monte Carlo Computersimulationen aufgestellt. Abschließend wird das Ordnungsverhalten anhand von typischen Beispielen genauer diskutiert.

Kapitel 6 enthält schließlich eine kurze Zusammenfassung der neuen Resultate für das Potts und das GOSX Modell und der Methoden, die im Zusammenhang mit Molekularfeld- und Monte Carlo Rechnungen neu entwickelt wurden.

Um die Lesbarkeit dieser Arbeit zu verbessern, wurden einige längere analytische Rechnungen in Anhänge verlegt.

## 2. PHASENÜBERGÄNGE, STATISTISCHE MECHANIK, ORDNUNGSPARAMETER, KRITISCHE EXPONENTEN UND UNIVERSALITÄT

---

Viele physikalische Systeme zeigen bei einer festen wohl definierten Temperatur einen plötzlichen Wechsel ihrer makroskopischen Eigenschaften. Dieses Verhalten wird als "Phasenübergang" bezeichnet, und je nach Art des Phasenübergangs ändern sich die makroskopischen Eigenschaften dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich. Phasenübergänge sind mit charakteristischen Anomalien im Temperaturverhalten thermodynamischer Größen wie innerer Energie, spezifische Wärme oder der Suszeptibilität verbunden, die umgekehrt dazu verwendet werden können, Phasenübergänge zu klassifizieren und Übergangstemperaturen festzulegen.

Ist der Phasenübergang diskontinuierlich, so ändert sich der Zustand des Systems an der Übergangstemperatur sprunghaft, und die innere Energie  $U$  hat als Funktion der Temperatur  $T$  am Phasenübergang eine Unstetigkeit. Da mit  $U(T)$  eine erste Ableitung der freien Energie  $F(T)$  an der Übergangstemperatur springt, werden diskontinuierliche Phasenübergänge auch als "von erster Ordnung" bezeichnet (Ehrenfest 1933).

Ändern sich die makroskopischen Eigenschaften des Systems am Phasenübergang kontinuierlich, dann bleibt  $U(T)$  auch an der Übergangstemperatur stetig.  $U(T)$  hat aber an dieser Temperatur, zumindest bei kontinuierlichen Übergängen auf Gittern, eine unendliche Steigung, und das entspricht einer Divergenz der spezifischen Wärme. Für kontinuierliche Phasenübergänge, an denen die ersten Ableitungen der freien Energie stetig bleiben, während zweite Ableitungen divergieren, hat sich in Anlehnung an das Ehrenfest Schema die Bezeichnung "Phasenübergang höherer Ordnung" eingebürgert (Stanley 1971).

Sieht man von äußeren Feldern ab, dann sind die Übergangstemperaturen und die Ordnung der Phasenübergänge ausschließlich durch die mikroskopischen Wechselwirkungen im System bestimmt. Diese interionischen Wechselwirkungen sind

hier im Rahmen des GOSX und Potts Modells vorgegeben, und das Ziel der vorliegenden Untersuchung besteht darin, theoretisch vorherzusagen, welche Phasenübergänge in von diesen Modellen beschriebenen Systemen auftreten. Dazu muß auf der Grundlage der interionischen Kopplungen das Temperaturverhalten der makroskopischen Größen mit den charakteristischen Anomalien berechnet werden. Den Zusammenhang zwischen mikroskopischer und makroskopischer (thermodynamischer) Beschreibung eines Systems stellt die statistische Mechanik her, die angibt, wie thermodynamische Größen als Mittelwerte mit einer durch den Hamiltonoperator bestimmten Wahrscheinlichkeitsverteilung zu berechnen sind. Einige im weiteren benötigte Begriffe aus der statistischen Physik und der Theorie der Phasenübergänge werden nun kurz am Beispiel des ferromagnetischen Ising Modells erläutert.

Die Definition des ferromagnetischen Ising Modells ist

$$H = -J \sum_{(i,i')} S_i S_{i'} - \sum_i S_i h \quad , \quad (2.1)$$

$S_i$  ist der Wert des Spins  $S_i^z$  am Gitterplatz "i". Die beiden Spinzustände entsprechen  $S_i = \pm 1$ . Die erste Summe läuft über alle Paare von Nächste Nachbar Plätzen (NN), die zweite Summe über alle N Gitterpunkte. J ist eine positive Kopplungskonstante und h das in Energieeinheiten gemessene Magnetfeld.

Die Wahrscheinlichkeit, einen bestimmten Gitterzustand bei einer Temperatur T bei festem Feld und fester Kopplungskonstante zu finden, ist durch die kanonische (Boltzmann) Verteilung gegeben. Faßt man die Spineinstellungen auf den N Gitterplätzen im betrachteten Gitterzustand als Komponenten eines Vektors  $\underline{X}_n$  auf, dann ist diese Verteilungsfunktion wie folgt definiert:

$$P_{eq}(\underline{X}_n) = e^{-H(\underline{X}_n)/k_B T} / Z \quad . \quad (2.2)$$

$H(\underline{X}_n)$  steht für die Kopplungsenergie des Gitters im Zustand  $\underline{X}_n$ ,  $k_B$  ist die Boltzmann Konstante, und Z ist die Zu-

standssumme, die sich aus der Normierungsbedingung für die Verteilungsfunktion bestimmt:

$$Z = \sum_n e^{-H(\underline{X}_n)/k_B T} \quad (2.3)$$

Summiert wird über alle  $2^N$  Gitterzustände.

Mit der kanonischen Verteilungsfunktion kann man Gleichgewichtserwartungswerte  $\langle \dots \rangle_{T,h}$  von Observablen bestimmen. Die innere Energie  $U$  und die Entropie  $S$  des Gitters sind beispielsweise wie folgt zu berechnen:

$$U(T,h) = \langle H \rangle_{T,h} = \frac{1}{Z} \sum_n H(\underline{X}_n) e^{-H(\underline{X}_n)/k_B T} \quad (2.4)$$

$$S(T,h) = \langle -\ln \rho \rangle_{T,h} = \frac{1}{Z} \sum_n -\left( \ln(\underline{X}_n) \right) e^{-H(\underline{X}_n)/k_B T} \quad (2.5)$$

In der zweiten Gleichung bezeichnet  $\rho = \frac{1}{Z} e^{-H/k_B T}$  den kanonischen statistischen Operator. Um die spezifische Wärme  $C(T,h)$  zu bestimmen, muß man  $U$  bzw.  $S$  ableiten:

$$C(T,h) = \frac{\partial}{\partial T} U(T,h) \quad (2.6)$$

$$C(T,h) = T \frac{\partial}{\partial T} S(T,h) \quad (2.7)$$

Erniedrigt man die Temperatur, so beginnen die Ising Spins bei abgeschaltetem Feld unterhalb einer wohl definierten Temperatur  $T_C$  (Curie Temperatur) spontan langreichweitig zu ordnen. Ein Maß für langreichweitige Ordnung im Ising Modell ist die Magnetisierung  $M(T) = \langle \sum_i S_i \rangle$ , die oberhalb  $T_C$  verschwindet und unterhalb  $T_C$  endlich wird. Diese Größe wird daher auch als "Ordnungsparameter" bezeichnet. Da an  $T_C$  die spezifische Wärme divergiert, ist das Einsetzen der langreichweitigen Ordnung mit einem kontinuierlichen Phasenübergang verbunden.

Bei Temperaturen ohne spontane Magnetisierung kann man das Gitter mit Hilfe des Magnetfelds  $h$  ordnen. Wie das Gitter dabei auf das Feld reagiert, wird durch die magnetische isotherme Suszeptibilität des Systems  $\chi$  bestimmt. Da für kleine Felder  $M = \chi h$  gilt, kann  $\chi$  durch Ableiten von  $M$  berechnet werden:

$$\chi(T) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial h} M(T, h) \quad . \quad (2.8)$$

Da an  $T_C$  bereits ein infinitesimales Feld genügt, um eine endliche Magnetisierung zu induzieren, divergiert  $\chi(T)$  wie die spezifische Wärme an der Ordnungstemperatur.

Die Divergenzen von  $C(T, 0)$  und  $\chi(T)$  bzw. der entsprechenden pro Spin normierten Größen  $c(T, 0)$  und  $x(T)$  an  $T_C$  hängen unmittelbar mit Divergenzen in der Reichweite von Korrelationen zwischen Zuständen verschiedener Ionen bei kontinuierlichen Phasenübergängen zusammen. Solche Phasenübergänge können deswegen notwendigerweise nur in unendlich ausgedehnten Gittern stattfinden. Der Zusammenhang zwischen thermodynamischen Größen, Zahl der Gitterpunkte, und der Reichweite von Korrelationen läßt sich besonders anschaulich anhand der isothermen Suszeptibilität pro Spin  $x(T)$  illustrieren. Diese Größe kann man nämlich auch durch die Wahrscheinlichkeiten  $\langle S_O S_R \rangle$  ausdrücken, an zwei Gitterplätzen im Abstand  $R$  den gleichen Spinzustand zu finden (Ma 1976):

$$x(T) = \frac{1}{k_B T} \sum_R \{ \langle S_O S_R \rangle - \langle S_O \rangle \langle S_R \rangle \} \quad . \quad (2.9)$$

Da in dieser Summe jeder Term durch das Quadrat der Spinlänge  $S^2 = 1$  nach oben beschränkt ist, kann  $x(T)$  an  $T_C$  nur dann divergieren, wenn es unendlich viele Summanden, also unendlich viele verschiedene Paarabstände im Gitter und damit unendlich viele Gitterpunkte gibt.  $N \rightarrow \infty$  ist aber für die Divergenz von  $x(T)$  noch nicht hinreichend. Oberhalb und an  $T_C$  verschwindet  $M(T)$  und damit  $\sum_R \langle S_O \rangle \langle S_R \rangle$ . Folglich ist  $x(T)$  in diesem Temperaturbereich nur durch die Abstandsabhängigkeit von  $\langle S_O S_R \rangle$ , der "Paarkorrelationsfunktion", be-

stimmt, die für große Abstände  $R$  aber nach einem Exponentialgesetz (Wilson und Kogut 1974) abfällt:

$$\langle S_O S_R \rangle \propto e^{-R/\zeta(T)} \quad , \quad (2.10)$$

$\zeta(T)$  ist dabei die Korrelationslänge, die ein Maß für die Reichweite von Korrelationen im Gitter darstellt. Schätzt man die Summe in (2.9) durch Integration von (2.10) ab, so folgt, daß die Divergenz von  $\chi(T)$  an  $T_C$  gleichbedeutend mit Korrelationen unendlicher Reichweite ist.

Daß Phasenübergänge nur in Systemen mit unendlicher Teilchenzahl auftreten können, ist ein genereller Befund (Yang und Lee 1952), der nicht nur auf kontinuierliche Phasenumwandlungen beschränkt ist, sondern auch für Phasenübergänge erster Ordnung gilt. Einen diskontinuierlichen Phasenübergang findet man im Ising Modell, wenn man unterhalb von  $T_C$  bei festgehaltener Temperatur das Vorzeichen des Magnetfelds umdreht. Bei  $h = 0$  springt dann die Magnetisierung  $M(T, h)$  und zwar, wenn  $M_{sp}$  den Wert der spontanen Magnetisierung bei gegebener Temperatur bezeichnet, von  $+M_{sp}$  nach  $-M_{sp}$ . Da im Ising Modell unterhalb von  $T_C$  die Paarkorrelationsfunktion schon nach wenigen Gitterabständen den Wert für unkorrelierte Spins  $\langle S_O \rangle \langle S_R \rangle$  annimmt, zeigt dieses Beispiel auch, daß die Reichweite von Korrelationen an Phasenübergängen erster Ordnung nicht divergiert.

Bei kontinuierlichen Phasenübergängen gibt es in der unmittelbaren Umgebung der Übergangstemperatur einen sogenannten kritischen Temperaturbereich, in dem das Temperaturverhalten des Systems völlig von den Singularitäten verschiedener thermodynamischer Größen dominiert wird. In diesem Temperaturbereich kann man das Verhalten des Systems mit kritischen Exponenten beschreiben. Die kritischen Exponenten für spezifische Wärme, Suszeptibilität und Korrelationslänge sind mit der reduzierten Temperatur  $t = |T - T_C|/T_C$  wie folgt definiert:

$$C(T) \propto t^{-\alpha} \quad \chi(T) \propto t^{-\gamma} \quad \zeta(T) = t^{-\nu} \quad : \quad h = 0 \quad . \quad (2.11)$$

Einen weiteren kritischen Exponenten  $\eta$  kann man für die asymptotische Abstandsabhängigkeit der Paarkorrelationsfunktion  $g(R)$  einführen, die an  $T_c$  nicht mehr mit einem Potenzgesetz abfällt, sondern wie

$$g(R) \propto \frac{1}{R^{2-d+\eta}} \quad , \quad (2.12)$$

wobei  $d$  die Dimensionalität des Gitters bezeichnet.

Da für die Singularitäten an  $T_c$  die langreichweitigen Korrelationen verantwortlich sind, deren Reichweite sehr viel größer als interatomare Distanzen und damit auch meistens viel größer als die Reichweite der Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Gitterplätzen ist, kann das Verhalten des Systems an  $T_c$  nicht von Details der Wechselwirkung abhängen. Dies führt auf die "Universalitätshypothese" (Stanley 1972), nach der die kritischen Exponenten von Systemen mit kurzreichweitiger Wechselwirkung nur durch die Dimensionalität des Gitters und vom Transformationsverhalten des Ordnungsparameters (Skalar, Vektor mit  $D$  Komponenten, Tensor) bestimmt werden, aber beispielsweise nicht von der Stärke der Kopplung oder vom Gittertyp.

Modelle mit jeweils gleichen kritischen Exponenten lassen sich zu sog. "Universalitätsklassen" zusammenfassen, wobei das  $D$  Vektor Modell

$$H^{(D)} = -J \sum_{(i,i')} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i'} \quad ; \quad \vec{S}_i \equiv \left( S_i^{(1)}, S_i^{(2)}, \dots, S_i^{(D)} \right) \quad (2.13)$$

als Referenzmodell dient. Die Summationsindizes und  $J$  haben die gleiche Bedeutung wie beim Ising Modell ( $D = 1$ ). Banavar und Wu (1984) haben gezeigt, daß das antiferromagnetische Potts Modell auf dem einfach kubischen Gitter mit  $q$  Zuständen pro Ion in die  $(q-1)$  Universalitätsklasse gehört.

Die in dieser kurzen Übersicht auftretenden Größen, wie Übergangstemperaturen, thermodynamische Funktionen, kritische Exponenten usw. können nur in Ausnahmefällen, wie z.B. für

das Ising Modell ( $D = 1$ ) auf zweidimensionalen Gittern ohne äußeres Feld oder für das sphärische Modell ( $D = \infty$ ), exakt berechnet werden (Onsager 1974 bzw. Berlin und Kac 1952). In der Regel, und so auch bei der Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften des GOSX und des antiferromagnetischen Potts Modells, ist man jedoch auf Näherungsverfahren angewiesen. Im nächsten Kapitel wird ein numerisches Verfahren, die "Monte Carlo Methode", vorgestellt, mit der sich die Modelleigenschaften quasi exakt durch numerische Simulation (Stichwort: Computerexperiment) bestimmen lassen.

### 3. UNTERSUCHUNG VON PHASENÜBERGÄNGEN MIT DER MONTE CARLO

#### METHODE

Diese Methode, die in der praktischen Mathematik schon seit langer Zeit zur Behandlung von Problemen aus der Statistik benutzt wird (Hammersley und Handscomb 1967), ist in der statistischen Mechanik zuerst von Metropolis, Rosenbluth und Teller (1953) bei der Berechnung der Zustandsgleichung einer zweidimensionalen Flüssigkeit aus harten Scheiben verwendet worden. Bereits bei dieser ersten Anwendung beobachtet man einen Phasenübergang aus einer flüssigen in eine feste Phase. Mittlerweile ist diese Methode, wie Übersichtsartikel zeigen (Binder 1976, 1979, 1984, 1985; Mouritsen 1984), auf viele andere Systeme angewendet worden, in denen Phasenübergänge stattfinden und kann inzwischen als ein Standardverfahren in der statistischen Mechanik bezeichnet werden. In den folgenden Abschnitten werden Theorie und "technische" Aspekte dieser Methode zur Untersuchung von Phasenübergängen behandelt, wobei das Ising Modell wieder als Beispiel dient.

#### 3.1 Die Berechnung thermodynamischer Erwartungswerte mit dem Monte Carlo Verfahren: "Importance Sampling"

Der Monte Carlo (MC) Methode liegt die Idee zugrunde, thermodynamische Erwartungswerte, wie z.B. die innere Energie des Ising Modells nach (2.4), näherungsweise numerisch auszurechnen, indem man sich in der Summation über alle  $2^N$  Gitterzustände auf Zustände mit hohem statistischem Gewicht beschränkt. Da die kanonische Verteilung  $P_{eq}(\underline{X}_N)$  in der Nähe und unterhalb der Übergangstemperatur über viele Größenordnungen variiert, genügt es, relativ wenige (M) Summanden zu berücksichtigen.

Die Schwierigkeit bei dieser als "importance sampling" bezeichneten MC-Methode besteht allerdings darin, daß in

das Boltzmann Gewicht eines Zustands die Zustandssumme eingeht, die nur für Modelle bekannt ist, die auch exakt gelöst werden können. Bei Modellen, für die Computersimulationen von Interesse sind, kann man hingegen das statistische Gewicht eines Zustandes nicht a priori angeben. Metropolis et al. haben diese Schwierigkeit umgangen, indem sie die benötigten  $M$  Gitterzustände in einem sog. "Markow Prozeß" erzeugen. Dabei wird eine Kette von Zuständen  $\underline{X}_1 \rightarrow \underline{X}_2 \rightarrow \underline{X}_3 \dots$  mittels einer Übergangswahrscheinlichkeit  $W(\underline{X}_i \rightarrow \underline{X}_j) \equiv W_{ij}$  generiert, in der die Zustandssumme nicht auftritt. Die so erzeugte Kette besitzt aber trotzdem die asymptotische Eigenschaft, daß in Ketten mit unendlich vielen Zuständen jeder Gitterzustand mit seiner kanonischen Wahrscheinlichkeit angenommen wird. Ein Beweis (nach Hammersley und Handscomb 1967) findet sich im Anhang A. Die Übergangswahrscheinlichkeiten (siehe Anhang A) sind durch

$$i \neq j : W_{ij} = \begin{cases} W_{ij}^* P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) & ; H(\underline{X}_j) > H(\underline{X}_i) \\ W_{ij}^* & ; H(\underline{X}_j) \leq H(\underline{X}_i) \end{cases} \quad (3.1)$$

$$i = j : W_{ii} = W_{ii}^* + \sum_j W_{ij}^* \left( 1 - P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) \right)$$

definiert. In diesen Gleichungen bezeichnet  $W_{ij}^*$  einen beliebigen Satz von symmetrischen Übergangswahrscheinlichkeiten, der allerdings der Bedingung genügen muß, eine aperiodische und irreduzible Markow Kette von Zuständen  $\underline{X}_n$  zu erzeugen (Begriffe wie im Anhang). In der Summation sind Zustände mit  $P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) \geq 1$  ausgeschlossen. Da sich die Verteilung der mit diesen  $W_{ij}$  erzeugten Zustände für große  $M$  der Gleichgewichtsverteilung annähert, kann man die thermische Mittelung für eine beliebige Observable  $L$  durch ein arithmetisches Mittel ersetzen:

$$\langle L \rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M L(\underline{X}_v) \approx \frac{1}{M} \sum_{v=1}^M L(\underline{X}_v) \equiv \bar{L} \quad (3.2)$$

Wegen der nicht genau spezifizierten Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{ij}^*$  ist die Definition der  $W_{ij}$  in (3.1) nicht eindeutig. Üblicherweise werden die  $W_{ij}$  so gewählt, daß sie Einionen Anregungen im Gitter entsprechen. Übergänge  $\underline{X}_j \rightarrow \underline{X}_{j+1}$  nach der Metropolis Übergangswahrscheinlichkeit (3.1) werden dann so realisiert, daß man in der Ausgangskonfiguration  $\underline{X}_j$  den Zustand eines Ions an einem zufällig ausgewählten Gitterplatz verändert. Bei Modellen mit mehr als zwei Zuständen pro Gitterplatz geschieht dies ebenfalls zufällig. Als nächstes vergleicht man die Energien  $H(\underline{X}_j)$  und  $H(\underline{X}_{j+1})$ . Ist der neue Zustand energetisch günstiger, dann wird dieser Zustand akzeptiert und ist das nächste Element in der Markow Kette. Andernfalls findet der Übergang von  $\underline{X}_j$  nach  $\underline{X}_{j+1}$  nur mit Wahrscheinlichkeit  $P_{eq}(\underline{X}_{j+1})/P_{eq}(\underline{X}_j) \equiv W$  statt, und dazu wird  $W$  mit einer im Inverfall  $(0,1)$  gleichverteilten Zufallszahl  $\eta$  verglichen: Ist  $W < \eta$ , wird der alte Zustand  $\underline{X}_j$  auch für den nächsten Übergang (nach  $\underline{X}_{j+2}$ ) beibehalten und erneut bei der Mittelung berücksichtigt. Ist  $W > \eta$ , findet der Übergang nach  $\underline{X}_{j+1}$  statt.

Mit dieser Vorgehensweise entsteht genau die Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{j,j+1}$  aus (3.1). Zur Mittelwertberechnung nach (3.2) wird dieses als "Monte Carlo Schritt" (MCS) bezeichnete Schema oft durchlaufen.

Da man in der Praxis nur über eine beschränkte Anzahl von Gitterzuständen mitteln kann, ist es für rasche Konvergenz der arithmetischen Mittelwerte gegen die Gleichgewichtserwartungswerte wichtig, "gute" Anfangszustände zu wählen. Beispielsweise ist bei tiefen Temperaturen ein perfekt geordneter Gitterzustand geeigneter als ein völlig ungeordneter usw.

Außerdem werden am Anfang der Mittelung  $M_0$  Zustände weggelassen, denn wie Abb. 3.1 schematisch am Beispiel der Energie zeigt, sind die ersten Zustände in der Markow Kette noch nicht charakteristisch für die Gleichgewichtsverteilung. Typischerweise beträgt  $M_0$  in den hier vorgestellten Rechnungen zwischen 50 und 200 MCS pro Gitterplatz. Die Relaxation gegen die Gleichgewichtserwartungswerte kann aber auch wesentlich langsamer erfolgen als im Beispiel von Abb. 3.1.

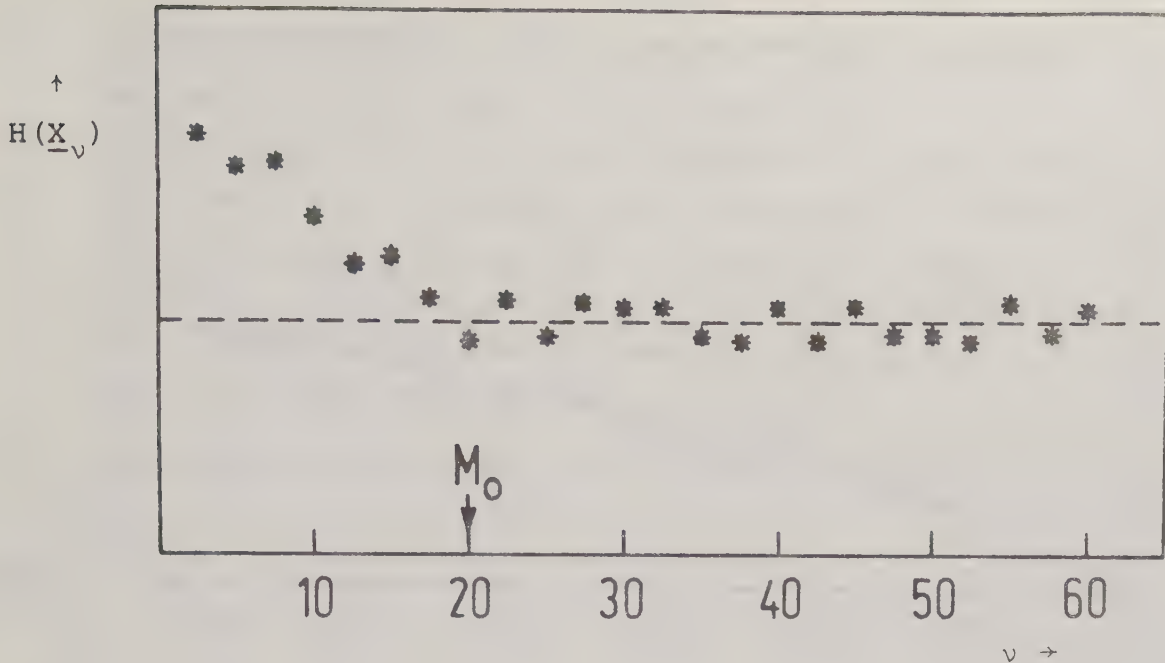


Abb. 3.1 Schematische Darstellung der Entwicklung der Energie  $H(X_v)$  eines Gittermodells während der Monte Carlo Simulation gegen MC-Schritte pro Gitterplatz ( $v = \text{MCS}/N$ ). Die gestrichelte Linie gibt den Gleichgewichtserwartungswert  $\langle H \rangle$  an, um den die Energiewerte nach  $M_0$  Konfigurationen fluktuieren. Um  $\langle H \rangle$  mit  $M$  Konfigurationen optimal anzunähern, darf die arithmetische Mittelung erst nach  $M_0$  MC-Schritten begonnen werden.

Langsame Konvergenz wird z.B. bei Simulationen bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet, bei denen die thermische Energie viel kleiner ist als die typischen Energiedifferenzen von den mit den  $W_{ij}^*$  erzeugten Gitterzuständen. Dann sind die meisten der  $W_{ij}$  nach (3.1) ebenfalls sehr klein. Dies kann besonders bei Modellen mit ungeordneten Grundniveaus, wie z.B. der Ising Kette ohne Feld, die bei  $T = 0$  gerade langreichweitig zu ordnen beginnt, zu Fehlinterpretationen von MC-Daten führen. Beginnt man nämlich bei tiefen Temperaturen mit einer perfekt geordneten Konfiguration, dann wird wegen der kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten eine nicht mehr realisierbare Anzahl von MC-Schritten benötigt, um in die ungeordnete Gleichgewichtslösung zu gelangen (Abb. 3.2). Das System ist "eingefroren". Bei (vorzeitigem) Abbruch der Mittelung suggerieren die MC-Daten dann eine nicht existierende, langreichweitig geordnete Phase. Generell kann man für jedes Modell eine charakteristische Einfriertemperatur

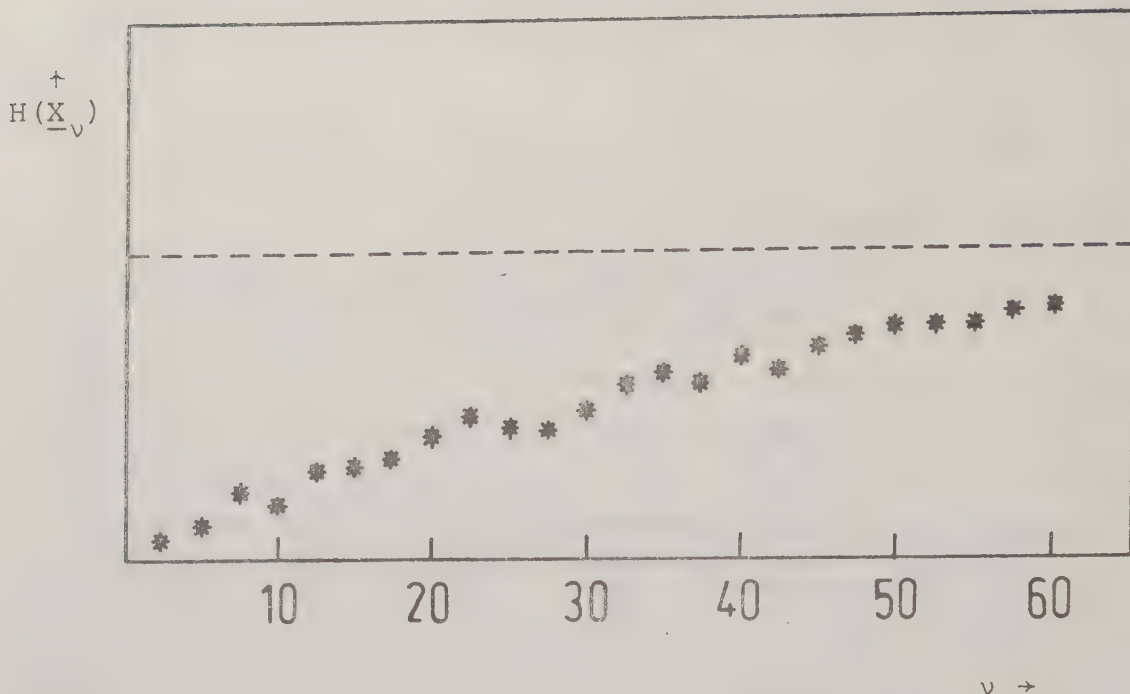


Abb. 3.2 Schematische Darstellung der Entwicklung der Energiewerte  $H(\underline{X}_v)$  bei einer Simulation unterhalb der Einfriertemperatur  $T_{MCF}$ . Bezeichnungen sonst wie in Abb. 3.1.

$T_{MCF}$  angeben. Unterhalb dieser Temperatur sind MC-Simulationen nicht mehr sinnvoll, weil nur bei optimaler Wahl von Startzuständen sichergestellt werden kann, daß das System während einer realistischen Zahl von MC-Schritten in Gleichgewichtslösungen findet.

Die Konvergenz der Mittelwerte kann aber auch als Folge starker Schwankungen verlangsamt sein. Dieses in der Literatur (Binder 1979) als "critical slowing down" bezeichnete Phänomen ist an die bei kontinuierlichen Phasenübergänge auftretenden kritischen Fluktuationen gekoppelt und tritt damit immer dann auf, wenn in der Nähe der betrachteten Temperatur im Modell Phasenübergänge höherer Ordnung stattfinden.

Auch wenn die Phasenübergänge im Modell diskontinuierlich sind, gibt es bei Simulationen in der Nähe der Übergangstemperatur charakteristische Konvergenzprobleme, die mit dem für Phasenübergänge erster Ordnung typischen Auf-

treten von metastabilen Zuständen (siehe Abschnitt 3.3) zusammenhängen. Da zwischen metastabilen Zuständen und Gleichgewichtskonfiguration Energiebarrieren liegen, kann es bei der Simulation passieren, daß das System in einem metastabilen Zuständen "hängenbleibt" (Abb. 3.3). Wird die Mittelung vorzeitig abgebrochen ( $M < M_O^{(2)}$ ), dann werden die MC-Daten als "unproblematische" Relaxation ins Gleichgewicht wie in Abb. 3.1 fehlinterpretiert.

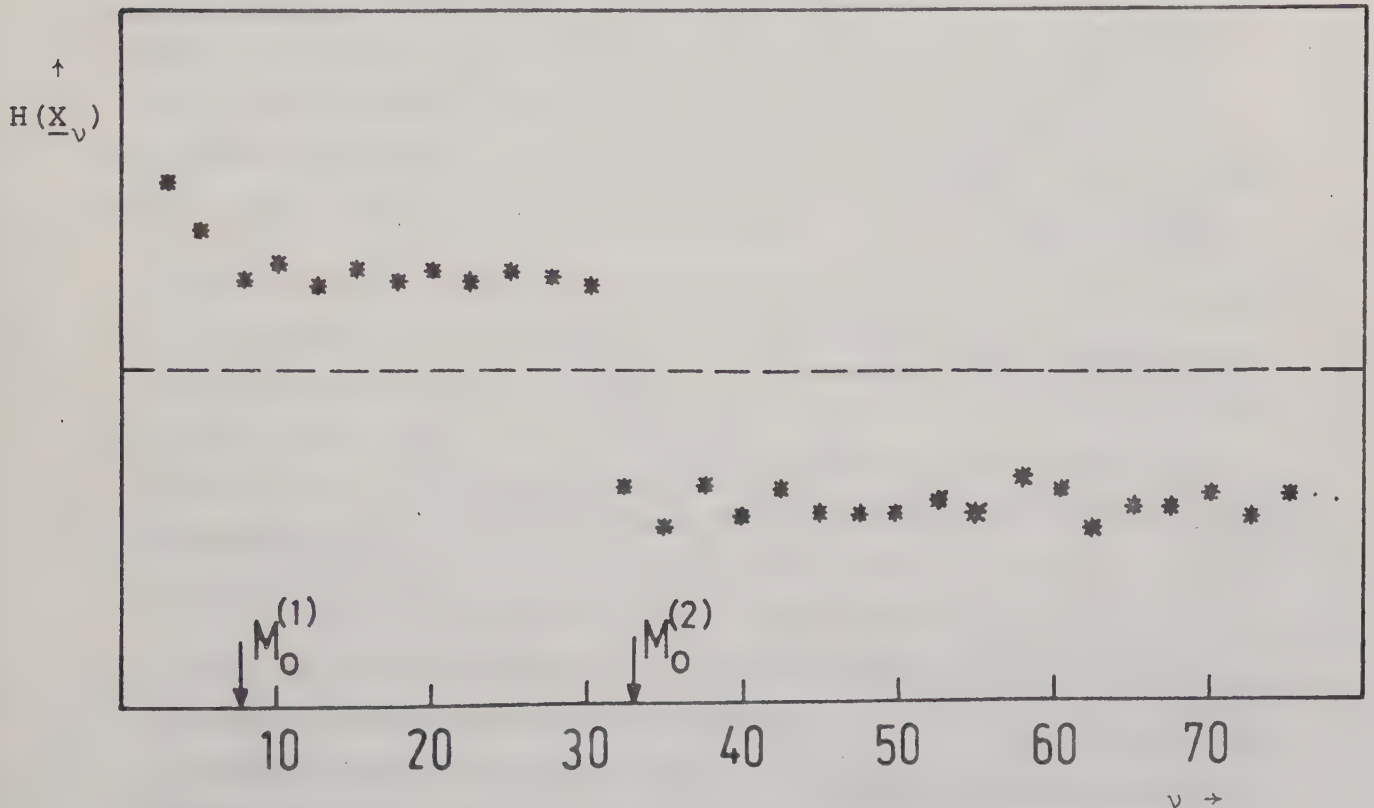


Abb. 3.3 Schematische Darstellung der Energiewerte bei einer Simulation in der Nähe einer Temperatur, bei der das  $N = \infty$  System einen Phasenübergang erster Ordnung zeigt. Bezeichnungen wie in Abb. 3.1.

Neben Konvergenzproblemen treten bei der Untersuchung von Phasenübergängen auch prinzipielle Schwierigkeiten auf: Phasenübergänge sind nur in Systemen mit unendlicher Teilchenzahl möglich, Computersimulationen sind aber aus praktischen Gründen auf kleine Systeme beschränkt. Wie man aber trotzdem durch geeignete Extrapolationen der MC-Resultate Übergangstemperaturen und die Ordnung von Phasenübergängen bestimmen kann, wird genauer in den Abschnitten 3.2 und 3.3 diskutiert.

Neben den bereits angesprochenen qualitativen Fehlern bei der Interpretation von MC-Daten, die man aber durch sorgfältige Analyse der Daten weitgehend vermeiden kann, gibt es bei MC-Rechnungen immer den statistischen Fehler, der dadurch entsteht, daß bei der MC-Berechnung von Erwartungswerten nach (3.2) nur endlich viele Gitterkonfigurationen berücksichtigt werden können. Um den statistischen Fehler abzuschätzen, sieht man davon ab, daß in der Markow Kette aufeinander folgende Zustände stark korreliert sind, weil sie sich nur im Zustand eines Gitterplatzes (wenn überhaupt) unterscheiden. Man nimmt vielmehr an, daß diese Korrelationen bereits nach  $n$  MC-Schritten, also zwischen den Konfigurationen  $\underline{X}_j$  und  $\underline{X}_{j+n}$ , abgeklungen sind. Dann ist der mittlere statistische Fehler über das Gaußsche Fehlerquadrat bestimmt (Wood 1968, Binder 1985):

$$\delta L = \sqrt{\frac{1}{m(m-1)} \sum_{\mu=\mu_0}^{m+\mu_0} \{L(\underline{X}_\mu) - \bar{L}\}^2} ; \quad (3.3)$$

$$\left( v = n \mu, \mu_0 = \frac{M_0}{n}, n = \frac{M}{m + \mu_0} \right) .$$

In diesen Formeln bezeichnet  $M$  die Gesamtzahl der MC-Schritte,  $M_0$  ist die Anzahl der Konfigurationen vom Anfang der Markow Kette, die nicht berücksichtigt werden, und  $n$  ist die Anzahl der Konfigurationen, nach denen gemäß der Annahme die Korrelation zwischen verschiedenen Zuständen in der Markow Kette verschwindet. Die Summe besteht dann aus  $m = (M-M_0)/n$  Termen, und  $\mu$  ist der Summationsindex. Konsistenterweise ist dann das arithmetische Mittel über die Observablenwerte nach (3.2) auch nur über jeden  $n$ -ten Zustand auszuführen:

$$\bar{L} = \frac{1}{m} \sum_{\mu=\mu_0}^{m+\mu_0} L(\underline{X}_\mu) . \quad (3.4)$$

Damit die obige Annahme gerechtfertigt ist, ist es notwendig, daß sich zwischen  $\underline{X}_j$  und  $\underline{X}_{j+n}$  im Mittel der Zustand jedes Gitterplatzes verändern kann. Daher sollte  $n$  mindestens von der gleichen Größenordnung wie die Zahl der Gitterpunkte  $N$  gewählt werden. Für die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Simulationen sind die Programme so geschrieben worden, daß zwischen  $\underline{X}_j$  und  $\underline{X}_{j+n}$  20 - 30 Monte Carlo Schritte pro Gitterplatz unberücksichtigt bleiben. Trotzdem verschwinden die Korrelationen zwischen diesen beiden Zuständen nicht völlig, und (3.3) ist nur eine näherungsweise Abschätzung. Allerdings zeigen Vergleiche mit exakt lösbaren Ising Modellen auf kleinen Quadratgittern mit  $4 \times 4$ ,  $8 \times 8$  und  $12 \times 12$  Gitterplätzen, daß die exakten Werte für die spezifische Wärme, die Energie und die Magnetisierung stets im Rahmen der mit (3.3) pragmatisch abgeschätzten Ungenauigkeit durch die Monte Carlo Mittelwerte angenähert werden (Friedberg und Cameron 1970). Lediglich in der Nähe der Curie Temperatur des  $\infty \times \infty$  Gitters sind wegen der erwähnten durch starke Schwankungen bedingten langsamen Konvergenz der arithmetischen Mittelung ("critical slowing down") die Fehler der Monte Carlo Mittelwerte größer als die Standardabweichungen. Die Fehlerabschätzung nach (3.3) erscheint daher gut gerechtfertigt. Die Standardabweichungen sind in den graphischen Darstellungen der vorliegenden Arbeit nicht eingetragen, da man nur in der unmittelbaren Umgebung von kontinuierlichen Phasenumwandlungen wegen des bereits mehrfach erwähnten "critical slowing down" Fehlerbalken findet, die größer als die verwendeten Symbole sind.

Mit der Monte Carlo Methode kann man zwar alle thermodynamischen Größen berechnen, die als Erwartungswerte von Observablen definiert sind, da aber geschickt vermieden wird, daß die Zustandssumme explizit eingeht, kann diese wichtige Größe auch nicht direkt aus Simulationen bestimmt werden. Dementsprechend kann zwar die innere Energie  $U = \langle H \rangle$  ohne weiteres mit MC-Methoden gewonnen werden, aber weder die freie Energie  $F = - k_B T \ln Z$  noch die Entropie  $S = (U-F)/T$  lassen sich direkt berechnen. Weil aber zwi-

schen  $F$  und  $U$  die Beziehung

$$U(T,h) = - \frac{1}{T^2} \frac{\partial F(T,h)}{\partial T} \quad (3.5)$$

besteht, kann die freie Energie und die Entropie durch Temperaturintegration der inneren Energie auf indirektem Weg aus Computersimulationen bestimmt werden. Beginnt man die Integration bei  $T = \infty$ , einer Temperatur, bei der  $F$  und  $S$  die trivialen Werte für die Gleichverteilung annehmen, so erhält man  $F(T)$  und  $S(T)$  aus

$$F(T) = - T S(\infty) + \int_0^{1/T} U(T') d(1/T') \quad (3.6)$$

bzw.

$$S(T) = S(\infty) - \int_0^{1/T} \left( U(T') - U(T) \right) d(1/T') \quad (3.7) \quad .$$

Diese "thermodynamische Integrationsmethode" wurde zuerst von Binder (1981) zur Festlegung der Übergangstemperatur in einem Modell mit diskontinuierlicher Phasenumwandlung verwendet. Auf solche Anwendungen wird noch genauer in Abschnitt 3.2.2 eingegangen.

### 3.2 Phasenübergänge und kleine Systeme

Da, wie bereits mehrfach angesprochen, bei numerischen Rechnungen Speicherplatz wie Rechenzeit begrenzt sind, können MC-Simulationen nur für relativ kleine Gitter mit einigen tausend Plätzen durchgeführt werden. Diese Einschränkung auf kleine Gitter ist die wesentliche Schwierigkeit, die bei der Untersuchung von Phasenübergängen mit MC-Methoden überwunden werden muß, denn sowohl die Ehrenfestsche Definition von Phasenübergängen als auch deren Erweiterung beziehen sich auf den thermodynamischen Limes. Solche Phasenübergänge

sind damit bei endlicher Teilchenzahl  $N$  nicht möglich (Yang und Lee 1952). Da sich aber die charakteristischen Anomalien im Verhalten thermodynamischer Größen an Phasenübergängen bereits in endlichen Systemen mit wachsendem  $N$  immer stärker andeuten, läßt sich das Verhalten endlicher Gitter in den thermodynamischen Limes extrapolieren, und damit ist es möglich, Phasenübergänge mit MC-Simulationen zu untersuchen. Wie solche Extrapolationen bei Modellen mit kontinuierlichen und diskontinuierlichen Phasenübergängen durchzuführen sind, wird in den nächsten beiden Abschnitten detailliert besprochen.

### 3.2.1 Modelle mit kontinuierlichen Phasenumwandlungen

Endliche und unendliche Systeme haben identische Eigenschaften, solange die Korrelationslänge  $\zeta(T)$  nicht in die gleiche Größenordnung wie die lineare Ausdehnung des endlichen Systems kommt (Wilson und Kogut 1974). Da  $\zeta(T)$  nur in der Nähe der Übergangstemperatur  $T_c$  große Werte annimmt, sonst aber nur einige Gitterkonstanten beträgt, kann man bei den meisten Temperaturen alle auf den Gitterplatz normierten extensiven Variablen für das unendliche System aus den Erwartungswerten für ein relativ kleines Gitter berechnen.

Besonders instruktive Beispiele für die Änderung des thermodynamischen Verhaltens bei Änderung der Zahl der Gitterpunkte  $N$  findet man beim zweidimensionalen Ising Modell. Hier können bei periodischen Randbedingungen nicht nur für endlich ausgedehnte  $L \times L$  Quadratgitter (Ferdinand und Fisher 1969), sondern auch für  $L = \infty$  exakte Resultate gewonnen werden (Onsager 1944). In Abb. 3.4 wird die spezifische Wärme pro Gitterplatz  $C_N(T)$  für ein  $64 \times 64$  Gitter ( $N = 4096$ ) mit der des unendlichen Gitters verglichen.

Wie erwartet, sind die Abweichungen in beiden Funktionen nur in einem kleinen Temperaturintervall um die Übergangstemperatur  $T_c$  mit Breite  $B(T)$  größer als die Strichstärke. Nur in diesem Temperaturintervall ist die Korrelationslänge

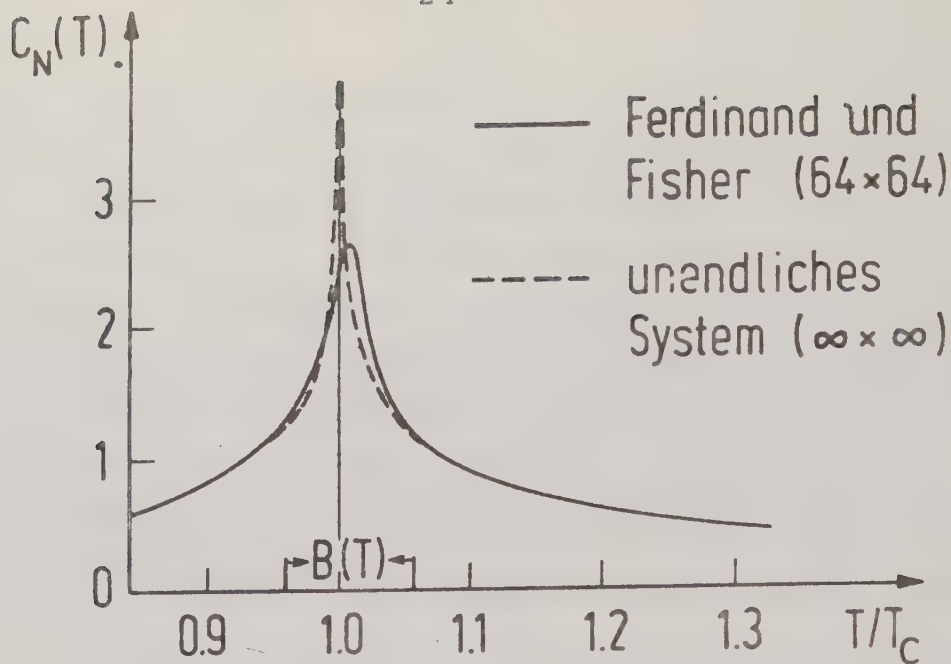


Abb. 3.4 Spezifische Wärme in Einheiten von  $k_B$  pro Gitterplatz  $C_N(T)$  für das  $L \times L$  Ising Modell auf dem Quadratgitter bei periodischen Randbedingungen gegen die reduzierte Temperatur  $T/T_C$  ( $T_C = 2.27 \text{ J}/k_B$  : kritische Temperatur des  $\infty \times \infty$  Gitters).  $B(T)$  gibt die Breite des Temperaturintervalls an, in dem  $C_{64 \times 64}(T)$  von  $C_{\infty \times \infty}(T)$  sichtbar abweicht.

von der gleichen Größenordnung oder größer als die lineare Ausdehnung des  $64 \times 64$  Gitters, und es kommt zu qualitativen Abweichungen im Verhalten des endlichen und des unendlichen Systems.  $B(T)$  beträgt ca. 15% von  $T_C$ .

Am Phasenübergang hat die spezifische Wärme  $C_\infty(T)$  eine logarithmische Singularität. Die spezifische Wärme  $C_N(T)$  eines großen Gitters,  $N \gg 1$ , muß diese Divergenz mit wachsendem  $N$  immer besser annähern und hat daher bei einer Temperatur  $T_{\text{MAX}}(N)$ , die nahe bei  $T_{\text{MAX}}(\infty) = T_C$  liegt, ein deutliches Maximum. Die Divergenz ist in endlichen Gittern "abgerundet" (Abb. 3.4). Wie man in Abb. 3.5 sehen kann, bildet sich das Maximum von  $C_N(T)$  mit zunehmendem  $N$  immer stärker aus, und  $T_{\text{MAX}}(N)$  konvergiert gegen  $T_C$ . Man kann daher  $T_{\text{MAX}}(N)$  als Pseudo Übergangstemperatur des endlichen Systems auffassen und  $T_C$  näherungsweise durch Extrapolation von  $T_{\text{MAX}}(N)$  gegen  $N^{-1}$  bestimmen. Der relative Fehler  $(T_C - T_{\text{MAX}}(N))/T_C$  beträgt dabei nach Abb. 3.5 bereits für das  $64 \times 64$  Gitter nur noch ca. 1%.

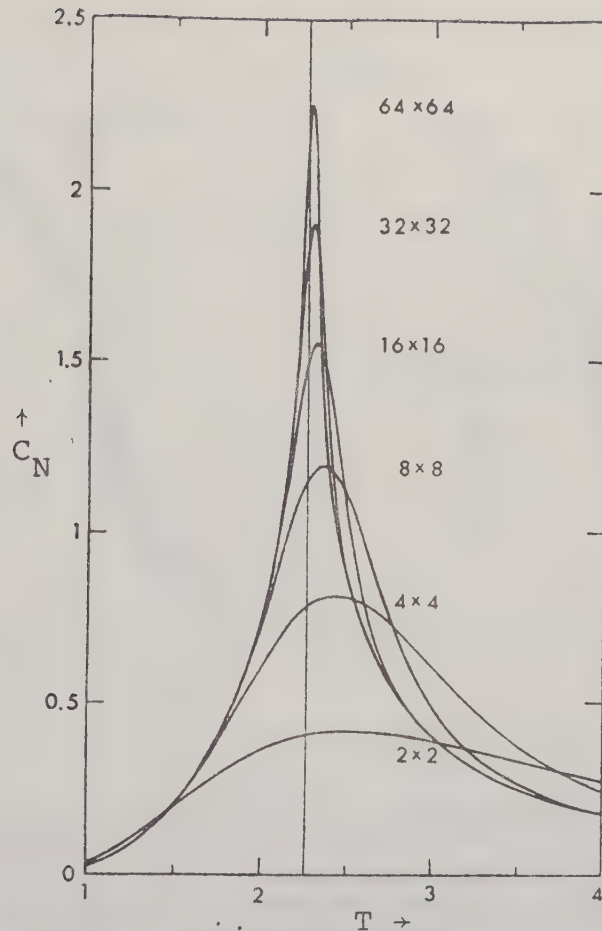
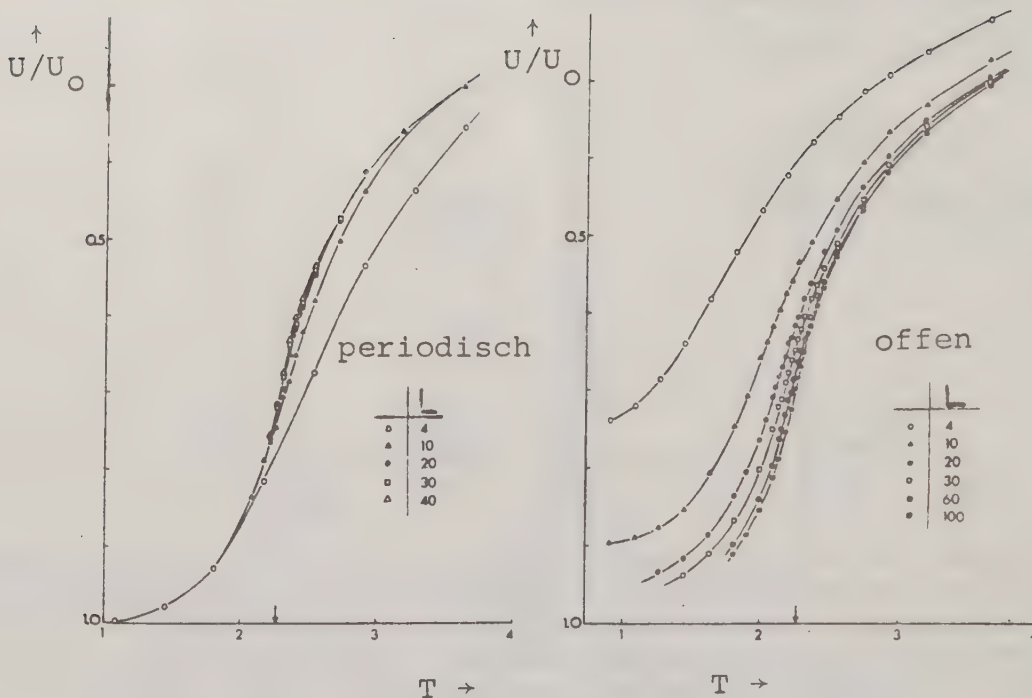


Abb. 3.5 Spezifische Wärme (in Einheiten von  $k_B$ )  $C_N(T)$  pro Gitterplatz in  $L \times L$  Quadratgittern mit verschiedener linearer Ausdehnung  $L$  bei periodischen Randbedingungen gegen die in Einheiten von  $k_B/J$  gemessenen Temperatur (nach Ferdinand und Fisher 1969).

Ähnlich wie  $C_N(T)$  können auch alle anderen thermodynamischen Größen, wie Energie, Magnetisierung, Suszeptibilität usw., nach  $N \rightarrow \infty$  extrapoliert werden. Da bei kleineren Gittern Randeffekte wichtig sind, ist zu erwarten, daß das Konvergenzverhalten thermodynamischer Größen gegen die  $N = \infty$  Werte stark davon beeinflusst wird, ob offene oder periodische Ränder angenommen werden. Quantitativ sind die Auswirkungen der Randbedingungen von Landau (1976) - ebenfalls für das Ising Modell auf dem  $L \times L$  Quadratgitter - mit Monte Carlo Rechnungen untersucht worden. Wie am Beispiel der inneren Energie in Abb. 3.6 gezeigt ist, hängen bei offenen Rändern



**Abb. 3.6** Temperaturabhängigkeit der mit MC-Methoden berechneten inneren Energie  $U$  des zweidimensionalen Ising Modells in Einheiten der Grundzustandsenergie  $U_0 = -2J L^2$  für verschiedene große  $L \times L$  Gitter. Die Pfeile markieren  $T_c$  im unendlichen Gitter. Die Temperatureinheit ist  $J/k_B$ . (nach Landau 1976)

thermodynamische Größen stärker von der Gittergröße ab, als dies bei periodischen Randbedingungen der Fall ist. Bei offenen Rändern bestimmt die Oberfläche die Eigenschaften des endlichen Gitters mit, und der Anteil der Randplätze verschwindet nur wie  $L^{-1}$  und damit sehr langsam. Das Verhalten des unendlichen Gitters, für das die Oberfläche keine Rolle mehr spielt, kann daher besser mit endlichen Gittern angenähert werden, wenn man bei diesen durch periodische Randbedingungen die Oberflächen eliminiert. Dies verdeutlicht die Extrapolation der über das Maximum der spezifischen Wärme festgelegten Pseudo Übergangstemperatur  $T_{MAX}^{(N)}$  aus Rechnungen mit offenen und periodischen Randbedingungen (Abb. 3.7). Aufgrund dieser Erfahrungen beim zweidimensionalen Ising Modell werden in den Computersimulationen, die in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden, ausschließlich periodische Ränder genommen.

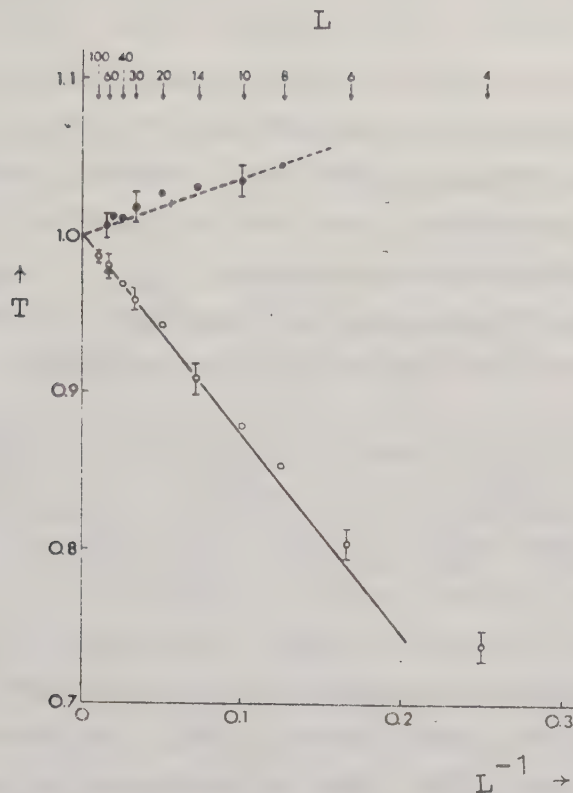


Abb. 3.7 Extrapolation von  $T_{\text{MAX}}(N)$  nach  $T_C$  gegen  $L^{-1}$  für das  $L \times L$  Ising Modell auf dem Quadratgitter für offene Ränder (offene Symbole) und periodische Randbedingungen (volle Symbole). Die Temperatureinheit ist  $T_C = 2.27 \text{ J/k}_B$ . (nach Landau 1976)

Pseudo Übergangstemperaturen können aber nicht nur über Maxima der spezifischen Wärme festgelegt werden. Im unendlichen System ist der Ordnungsparameter  $M(T)$  an  $T_C$  nicht differenzierbar. Dieser "Knick" deutet sich in endlich ausgedehnten Gittern durch einen Wendepunkt in  $M(T)$  bei einer Temperatur  $T_{pc}(N)$  an. Mit zunehmendem  $N$  wird die Krümmungsänderung an  $T_{pc}(N)$  immer stärker, so daß schließlich  $M(T)$  für  $N \rightarrow \infty$  an  $T_C$  nicht analytisch wird, während  $T_{pc}(N)$  gegen  $T_{pc}(\infty) = T_C$  konvergiert. Eine weitere Möglichkeit, die von Landau (1976) beim zweidimensionalen Ising Modell getestet wurde, ist  $T_{pc}(N)$  über das Maximum der Suszeptibilität im verschwindenden äußeren Feld festzulegen. Indem man die Pseudo Übergangstemperatur extrapoliert, die sich am genauesten angeben läßt, kann man die Fehler in der  $T_C$  Bestimmung minimieren, die dadurch entstehen, daß in der Nähe von  $T_C$  die größten statistischen Ungenauigkeiten in den MC-Resultaten auftreten.

Diese konventionellen Methoden, Maxima oder Wendepunkte thermodynamischer Funktionen als Pseudo Übergangstemperaturen endlicher Systeme aufzufassen, haben allerdings den gemeinsamen Nachteil, daß zur Festlegung dieser Temperaturen Simulationen oberhalb und unterhalb von  $T_{pc}$  notwendig sind. Daher können nur Modelle behandelt werden, deren Übergangstemperatur  $T_c$  deutlich über der in Abschnitt 3.1 definierten Monte Carlo Einfriertemperatur  $T_{MCF}$  liegt. Wie in Abschnitt 3.1 ausgeführt, sind ja unterhalb dieser charakteristischen Temperatur MC-Rechnungen nicht mehr sinnvoll.

Eine neue Methode kann nun auch bei Systemen mit  $T_c \leq T_{MCF}$  angewendet werden, um Pseudo Übergangstemperaturen festzulegen. Diese Methode (Hoppe und Hirst 1985a) beruht darauf, daß die inverse Korrelationslänge  $\kappa(T) = \zeta(T)^{-1}$  für  $N = \infty$  an einem kontinuierlichen Phasenübergang, wie in Kapitel 2 angesprochen, verschwindet und in endlichen Gittern in der Nähe von  $T_c$  sehr klein wird. Zur Festlegung von  $T_{pc}(N)$  genügt es,  $\kappa_N(T)$  von hohen Temperaturen gegen Null zu extrapolieren. Dies ist eine Extrapolation im doppelten Sinne: Einmal wird gegen das Verhalten des unendlichen Gitters extrapoliert und zum anderen gegen tiefe Temperaturen. Simulationen unterhalb  $T_{pc}(N)$  sind folglich zur Festlegung der Pseudo Übergangstemperatur nicht mehr notwendig.

Ein Beispiel für ein Modell mit  $T_c \hat{=} T_{MCF}$ , bei dem diese Methode erfolgreich angewendet wurde, ist das in Kapitel 4 genauer besprochene antiferromagnetische Potts Modell auf dem einfach kubischen Gitter mit fünf Zuständen pro Gitterplatz.

### 3.2.2 Modelle mit diskontinuierlichen Phasenumwandlungen

Ein Phasenübergang erster Ordnung ist dadurch gekennzeichnet, daß es in der Nähe der Übergangstemperatur  $T_k$  neben der absolut stabilen Lösung noch eine lokal stabile Lösung gibt. Beide Lösungen unterscheiden sich in Energie, Entropie und im Wert des Ordnungsparameters und gehören zu verschiedenen Minima der freien Energie. Beim Durchgang durch  $T_k$  verlagert sich das absolute Minimum von der einen zur anderen Lösung. Die vorher nur lokal stabile Lösung wird die Gleichgewichtslösung und umgekehrt. Dementsprechend springen als Funktion der Temperatur die Gleichgewichtswerte von Energie, Entropie und Ordnungsparameter am Phasenübergang.

Ist die Zahl der Teilchen endlich, dann sind alle thermodynamischen Funktionen bei allen Temperaturen stetig, zeigen aber in der Nähe von  $T_k$  mehr oder weniger starke Veränderungen, die sich mit zunehmender Teilchenzahl schnell den Diskontinuitäten des unendlichen Systems annähern (Hill 1963). Wichtig für MC-Simulationen ist, daß sich die Anzeichen für Phasenübergänge schon bei Systemen mit einigen tausend Teilchen zeigen.

Die "Abrundung" der Diskontinuitäten an Phasenübergängen erster Ordnung durch endliche Gittergröße ist im Zusammenhang mit MC-Simulationen zuerst von Binder und Landau (1984) anhand des Übergangs des in (2.1) definierten Ising Ferromagneten im Magnetfeld  $h$  untersucht worden, der schon bereits in Kapitel 2 als Beispiel für eine diskontinuierliche Phasenumwandlung diskutiert wurde. In diesem System wird der Phasenübergang nicht durch Temperaturänderung, sondern - unterhalb der Curie Temperatur  $T_c$  - durch Umkehren des Magnetfeldes induziert. Die Resultate lassen sich aber leicht auf durch Temperaturänderung verursachte diskontinuierliche Phasenübergänge übertragen, wenn man  $M(h)$  mit  $U(T)$  und die Suszeptibilität  $\chi(h)$  mit der spezifischen Wärme  $C(T)$  identifiziert.

Wird im Ising Modell bei  $T < T_C$  auf einem unendlichen Gitter das Magnetfeld  $h$  variiert, dann springt die Magnetisierung pro Spin von  $+M_{sp}$  bei  $h = 0^+$  nach  $-M_{sp}$  bei  $h = 0^-$  (Abb. 3.8a). Hat das Gitter eine endliche lineare Ausdehnung  $L$ , dann verschwindet diese Unstetigkeit, und die Magnetisierung pro Spin  $\langle S \rangle_L$  ändert sich stetig mit dem Feld. Statt eines unendlich steilen Anstiegs mit  $h$  zwischen  $h = 0^-$  und  $h = 0^+$  bei  $L = \infty$ , hat  $\langle S \rangle_L$  in Gittern endlicher Ausdehnung, in einem Intervall um  $h = 0$  mit Breite  $\Delta h \propto L^{-d}$ , eine große aber endliche Steigung proportional zu  $L^d$ ;  $d$  bezeichnet die Raumdimension des Gitters.

Völlig analoges Skalenverhalten mit der Gittergröße findet man bei Phasenübergängen erster Ordnung, die durch die Temperatur getrieben werden: Die  $\delta$ -Singularität in der spezifischen Wärme (d.h. in der Steigung von  $U(T)$ ) am Phasenübergang wird im endlichen Gitter zu einem Maximum, dessen Breite  $\Delta T$  proportional zum inversen Volumen des Gitters  $L^{-d}$  ist (Binder 1985).

Diese beiden Beispiele zeigen, daß man ähnlich wie bei kontinuierlichen Übergängen vom stetigen Verhalten des endlichen Systems nach  $L = \infty$  extrapolieren und so den kritischen Parameterwert ( $h = 0$  bzw.  $T = T_k$ ) und die Höhe des Sprungs in Magnetisierung bzw. Energie bestimmen kann. Die Extrapolation bei Modellen mit Phasenübergängen erster Ordnung unterscheidet sich aber qualitativ von der Vorgehensweise bei kontinuierlichen Phasenübergängen, weil hier in der Nähe des Übergangs die thermischen Erwartungswerte für endliche Systeme in der Regel nicht mehr mit MC-Methoden praktisch berechnet werden können. Zur Untersuchung von Phasenübergängen erster Ordnung werden daher nicht wie bei kontinuierlichen Übergängen Gleichgewichtseigenschaften, sondern charakteristische Nicht-Gleichgewichtseffekte ausgenutzt.

Die Probleme bei der MC-Berechnung von Gleichgewichtserwartungswerten in der Nähe von Phasenübergängen erster Ordnung hängen damit zusammen, daß hier bei endlichen Systemen zwei Maxima in der Wahrscheinlichkeitsverteilung

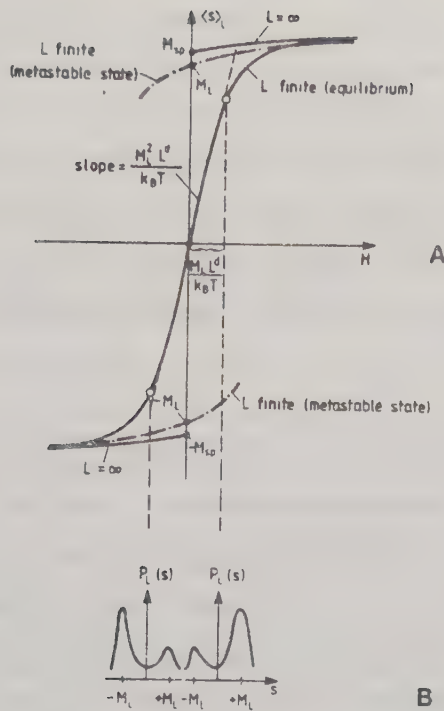


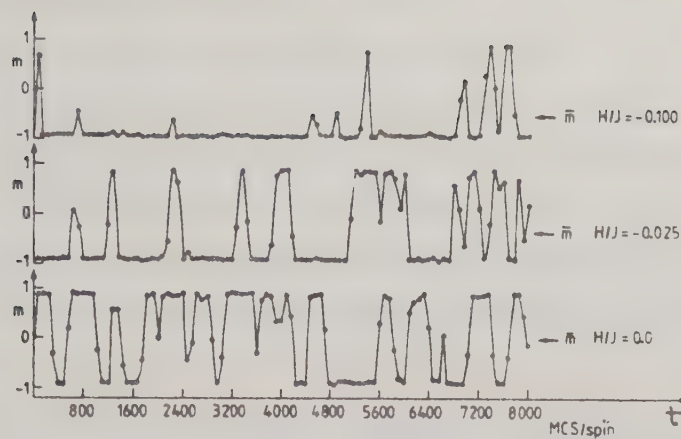
Abb. 3.8 Schematische Auftragung der Magnetisierung  $\langle S \rangle_L$  gegen das Feld  $h$  in einem Ising Ferromagnet (A). Durchgezogene Linien entsprechen Gleichgewichtslösungen, gestrichelte Linien geben die Werte in MC-Simulationen mit hinreichend kurzer Mittelungsdauer an, so daß metastabile Lösungen auftreten. In (A) bezeichnet  $\pm M_{Sp}$  die spontane Magnetisierung im  $L = \infty$  System, während der wahrscheinlichste Magnetisierungswert im endlichen Gitter bei  $h = 0$   $\pm M_L$  beträgt. In (B) ist schematisch die Verteilung der Magnetisierung  $P_L(s)$  aufgetragen, die man im Intervall mit Metastabilität findet. Die entsprechenden Gleichgewichtswerte  $\langle S \rangle_L$  sind in (A) durch Kreise angedeutet.  
(nach Binder und Landau 1984)

von Magnetisierung  $P_L(s)$  bzw. Energie  $P_L(e)$  auftreten<sup>\*)</sup>.  
Folglich sind endliche Systeme in der Umgebung von  $h = 0$

<sup>\*)</sup> Erst im unendlichen System verschwinden die Fluktuationen, und damit ist die Energie (Magnetisierung) durch die vorgegebene Temperatur (Feld) eindeutig festgelegt.  $P_\infty(e)$  bzw.  $P_\infty(s)$  haben dann  $\delta$ -Singularitäten bei  $U_\infty(T)$  bzw.  $\langle S \rangle_\infty$ . Lediglich bei  $T = T_k$  bzw.  $h = 0$  gibt es für  $L = \infty$  zwei gleichwahrscheinliche Energie- bzw. Magnetisierungswerte.

bzw.  $T = T_k$  bevorzugt in den beiden Regionen des Phasenraums anzutreffen, in denen die Observablenwerte zu diesen Maxima angenommen werden. Da sich Zustände aus den beiden bevorzugten Regionen qualitativ unterscheiden - beispielsweise in der mittleren Spineinstellung -, müssen für Übergänge zwischen den Regionen die Zustände vieler Gitterplätze geändert werden. Da zwischen den Regionen zudem eine Energiebarriere liegt, sind die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{ij}$  nach (3.1) in Zustände zwischen den bevorzugten Regionen sehr klein. Damit ist es zwar möglich, daß das System während einer Simulation aus einer bevorzugten Region in die andere gelangt, aber nicht sehr wahrscheinlich. Das System bleibt typischerweise in einer der bevorzugten Regionen lokalisiert, und anstelle der tatsächlich auftretenden zwei Maxima in der Verteilung der Observablenwerte findet man bei Simulationen von realisierbarer Dauer nur ein Maximum. Nur in sehr kleinen Systemen wird man wegen der niedrigen Energiebarriere während einer Simulation hinreichend viele Übergänge zwischen den bevorzugten Regionen des Phasenraums beobachten; um z.B. (vgl. Abb. 3.9)  $P_L(s)$  und die Gleichgewichtsmagnetisierung  $\langle S \rangle_L = \int_{-1}^{+1} ds s P_L(s)$  berechnen zu können. Bei größeren Gittern werden hingegen bei der arithmetischen Mittelung nach (3.2) nur Zustände zu einem Maximum der Verteilungsfunktion berücksichtigt, und die MC-Mittelwerte entsprechen nicht mehr den Gleichgewichtserwartungswerten, sondern gehören zu üblicherweise als "metastabil" bezeichneten Lösungen. Nach Abb. 3.8 bleiben beim Ising Modell sogar Zustände bei MC-Simulationen metastabil, in denen die Magnetisierung antiparallel zum Magnetfeld ist.

Obwohl die metastabilen Äste keinen Gleichgewichtslösungen für das endliche System entsprechen, nähern sie trotzdem die jeweils stabile Lösung des unendlichen Gitters sehr gut an (vgl. Abb. 3.8A), denn auch das Gleichgewichtsverhalten für  $L = \infty$  wird - mit Ausnahme von  $T = T_k$  oder  $h = 0$  - nur durch Gitterzustände mit gleichen Eigenschaften - z.B. gleicher mittlerer Magnetisierung - aus einer Region des Phasenraums bestimmt. Durch geeignet gewählte Anfangszustände kann man bei der Simulation dafür sorgen, daß man immer im richtigen Ast "hängenbleibt", in dem die Observablenwartungswerte näherungsweise mit denen in der jeweils stabilen



**Abb. 3.9** Zeitentwicklung der Magnetisierung  $m(t)$ , aufgetragen gegen die Mittelungszeit in Monte Carlo Experimenten. Die Zeit  $t$  wird in Einheiten von MC-Schritten pro Gitterplatz (MCS/Spin) gemessen. Das simulierte System ist ein Ising Ferromagnet mit NN-Kopplung (Kopplungskonstante =  $J$ ) auf einem Quadratgitter mit linearer Ausdehnung  $L = 6$  (in Einheiten der Gitterkonstanten). Die Temperatur liegt bei  $k_B T = 2.1 J$  und damit unterhalb der Curie Temperatur des  $L = \infty$  Systems ohne Feld. Es werden drei verschieden starke Magnetfelder simuliert und die Abschätzungen für  $\langle S \rangle_L$ , die sich aus den Zeitmittelwerten  $\bar{m}$  aus  $m(t)$  ergeben, sind durch Pfeile angedeutet. (nach Binder und Landau 1984)

Phase des  $L = \infty$  Systems übereinstimmen. Bei einem Modell mit einem diskontinuierlichen Ordnungs-Unordnungsübergang gelangt man beispielsweise mit einem ungeordneten Startzustand oberhalb  $T_k$  mit großer Wahrscheinlichkeit in den ungeordneten metastabilen Hochtemperaturast usw.

Die Breite des Temperatur- oder Feldintervalls, in dem man metastabile Äste ("Hysteresis") bei MC-Simulationen findet, hängt systematisch von der Systemgröße und der Anzahl der MC-Schritte ab, über die gemittelt wird. In der Regel führt eine Verlängerung der Mittelungsdauer auf eine Verkleinerung und eine Erhöhung der Zahl der Gitterpunkte auf eine Vergrößerung dieser Breite.

Zur Lokalisierung des Phasenübergangs<sup>\*)</sup> im unendlichen System kann man bei durch die Temperatur getriebenen Ord-

<sup>\*)</sup> Beim Ising Modell ist der kritische Wert des Feldes  $h = 0$ , bei dem für  $L \rightarrow \infty$  der Phasenübergang erster Ordnung stattfindet, bereits aus Symmetriegründen bestimmt. Nur wenn die Spinkopplung komplizierter gemacht wird (3 Spin Wechselwirkung, etc.), verschiebt sich der Übergang und muß dann tatsächlich über MC-Simulationen bestimmt werden (Binder 1985).

nungs-Unordnungsübergängen wieder Pseudo Übergangstemperaturen  $T_k(L)$  einführen, aus denen dann durch Extrapolation gegen  $L^{-1}$  die Umwandlungstemperatur im thermodynamischen Limes  $T_k(\infty) = T_k$  bestimmt werden kann. Zur Definition der  $T_k(L)$  nutzt man die charakteristischen Metastabilitäten aus, die in der Nähe von  $T_k$  in MC-Simulationen auftreten. Damit werden also nicht mehr wie bei Modellen mit kontinuierlichen Phasenübergängen Gleichgewichtseigenschaften endlicher Systeme verwendet, sondern Nicht-Gleichgewichtseffekte.

Eine pragmatische Methode ist es,  $T_k(L)$  über den Mittelpunkt des Hysteresebereichs  $\Delta T(L, MCS)$  festzulegen. Hierbei werden Asymmetrien in der Hysterese vernachlässigt, die zwar beim Ising Modell mit Feld fehlen, bei Ordnungs-Unordnungsübergängen aber typisch sind. Es werden nämlich mehr MC-Schritte benötigt, um einen ungeordneten Zustand in einen aus einer Domäne bestehenden geordneten zu verwandeln, als umgekehrt nötig sind, um die durch einen geeigneten Startzustand vorgegebene Ordnung zu zerstören. Folglich sind bei gegebener MC-Schrittzahl ungeordnete Zustände über einen größeren Temperaturbereich metastabil als geordnete. Daher ist diese einfache Methode  $T_k(L)$  festzulegen nur bei Modellen mit Hysteresebereichen von sehr kleiner Breite  $\Delta T$  geeignet. Da  $\Delta T$  und damit auch  $T_k(L)$  von der Mittelungsdauer abhängig ist, muß zu einer möglichst genauen Bestimmung von  $T_k$  nicht nur das Gitter, sondern auch die Anzahl der MC-Schritte bei der Mittelwertberechnung solange vergrößert werden, bis sich jeweils  $T_k(L)$  im Rahmen der statistischen Fehler nicht mehr verändert.

Bei Modellen, die schon auf relativ kleinen Gittern stark ausgeprägte Hysterese zeigen, ist diese einfache pragmatische Methode allerdings zu ungenau. Ein Beispiel ist das Quartett Ising Modell auf dem flächenzentrierten kubischen Gitter (FCC), das über

$$H = - J_4 \sum_{(i,j,k,l)} S_i S_j S_k S_l \quad (3.8)$$

definiert ist. Summiert wird über alle elementaren Tetraheder.  $J_4$  ist eine positive Kopplungskonstante. Dieses Modell ist - wie das Ising Modell ohne Feld auf dem Quadratgitter - "selbstdual" und folglich kann man die Übergangstemperatur  $T_k$  exakt angeben (Liebmann 1981).

Bevor man den exakten Wert von  $T_k$  für dieses Modell kannte, sind Monte Carlo Rechnungen durchgeführt worden (Mouritsen et al. 1981), bei denen man typischerweise Hysteresebereiche findet, deren Breite ca. 30% der Übergangstemperatur entspricht, und es gab beträchtliche Abweichungen (17%) bei den MC-Übergangstemperaturen vom exakten  $T_k$ . Diese Diskrepanz läßt sich allerdings auflösen, wenn man die  $T_k(L)$  über eine Integration der mit MC-Methoden berechneten Energie  $U_L(T)$  über den gesamten Temperaturbereich festlegt (Binder 1981). Diese Vorgehensweise erinnert an die Maxwell Konstruktion zur Bestimmung des kritischen Druckes beim Van der Waals Gas, der ebenfalls eine Integration zugrundeliegt, nämlich die des Druckes als Funktion des Volumens entlang einer Isotherme. Binders Methode benutzt die Integralbeziehung zwischen innerer Energie und Entropie (3.7) und beruht darauf, daß die in der Nähe von  $T_k$  in der Simulation auftretenden metastabilen Lösungen jeweils als gute Näherungen für die Energiewerte in den stabilen Phasen des  $L = \infty$  Systems aufgefaßt werden können. Da im unendlichen System  $T_k$  implizit über die Differenz in der Entropiedichte  $S(T)$  zwischen  $T = 0$  und  $T = \infty$  gemäß

$$S(\infty) - S(0) = \int_0^{\infty} \left( U_L(T') - U_L(0) \right) d(1/T') \quad (3.9)$$

festgelegt ist, erhält man aus der Aufintegration der MC-Daten für die Energie  $U_L(T)$  entlang der metastabilen Äste einen Näherungswert für  $T_k$ . Dieser ist - wie die Energiewerte in den metastabilen Ästen - von der Gittergröße abhängig, und zur optimalen Bestimmung von  $T_k$  ist daher wieder eine Extrapolation gegen  $L^{-1}$  nötig.

Mit der Temperaturintegration wurde von Liebmann (1982) die exakte Übergangstemperatur für das Quartett Ising Modell,

trotz der bei Computersimulation stark ausgeprägten Hysteresis, bis auf Bruchteile von 1% genau reproduziert. Die Methode,  $T_k$  sehr genau durch Aufintegrieren der inneren Energie zu berechnen, ist allerdings auf Modelle beschränkt, in denen es nur einen diskontinuierlichen Phasenübergang gibt und bei denen die Entropie bei  $T = 0$  oder bei irgendeiner anderen Temperatur unterhalb  $T_k$  exakt bekannt ist.

#### 4. DAS ANTIFERROMAGNETISCHE POTTS MODELL

---

Das Potts Modell (R.B. Potts 1952) ist ein semiklassischen Modell, das als Verallgemeinerung des Ising Modells aufgefaßt werden kann. Beim Potts Modell kann jeder Gitterplatz statt zwei,  $q$  unterschiedliche Zustände  $|r\rangle$  annehmen ( $r = 1, 2, 3, \dots, q$ ), und der Hamiltonoperator des Modells kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$H = -J \sum_{(i,i')} \sum_{r=1}^q (|r\rangle\langle r|)_i (|r\rangle\langle r|)_{i'}, \quad (4.1)$$

$(|r\rangle\langle r|)_i$  ist ein Projektor auf den Zustand  $|r\rangle$  am Platz  $i$ . Die erste Summe läuft über alle Paare nächster Nachbarn (NN) und die zweite Summe über alle  $q$  Zustände. Für  $q = 2$  reduziert sich das Potts Modell bis auf konstante Terme auf den Hamiltonoperator des Ising Modells (2.1).

Für positive Kopplungskonstanten, dem "ferromagnetischen Potts Modell", minimieren gleiche Zustände auf NN-Plätzen die Paarenergie und folglich besteht das Grundniveau des Gitters nur aus den Konfigurationen, in denen auf allen Gitterplätzen derselbe Zustand angenommen wird. Diese langreichweitige "Ferro"-Ordnung im Grundniveau impliziert auf allen Gittern<sup>\*)</sup> einen Phasenübergang, der bei endlichen Temperaturen stattfindet und dessen Ordnung, wie man in den Übersichtsartikeln von Wu (1982, 1984) nachlesen kann, nur von der Dimension des Gitters und der Anzahl der Zustände pro Gitterplatz  $q$  abhängt.

Für negative Kopplungskonstanten, dem "antiferromagnetischen Potts Modell" (AFPM), ist es energetisch günstig, NN-Plätze mit verschiedenen Zuständen zu besetzen. Daher sind im Grundniveau des Gitters - falls es solche Gitterzustände überhaupt gibt - gleiche Zustände auf

---

<sup>\*)</sup> Ausnahmen sind eindimensionale Systeme, in denen prinzipiell keine Phasenübergänge (außer bei  $T = 0$ ) möglich sind (Landau und Lifschitz 1969).

NN-Plätzen verboten. Je mehr Zustände pro Gitterplatz angenommen werden können, desto mehr Paarzustände mit minimaler Paarenergie existieren, die sich je nach Gittertyp auf mehr oder weniger vielfältige Weise zu Gittergrundzuständen zusammenfügen lassen. Bei antiferromagnetischer Kopplung können so in Abhängigkeit von  $q$  sehr hohe Grundzustandsentartungen entstehen. Mit zunehmender Entartung kann die Gitterenergie bereits durch kurzreichweitige Ordnung minimiert werden, und eine langreichweitig geordnete Phase fehlt dann.

Wie sich die Anzahl der Einstellmöglichkeiten  $q$  auf die thermodynamischen Eigenschaften antiferromagnetischer Potts Modelle auswirkt, wird im weiteren anhand des einfach kubischen (SC) Gitters untersucht. Für diesen Gittertyp ist bisher noch nicht völlig geklärt, bis zu welchem  $q$ -Wert das Modell langreichweitig ordnet. Bevor dies jedoch genauer diskutiert wird, ist es hilfreich, zunächst genauer nach einfachen physikalischen Erklärungen zu suchen, die für die Abwesenheit langreichweitiger Ordnung bei antiferromagnetischen Potts Modellen verantwortlich sein könnten. Dazu wird die Abhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften antiferromagnetischer Potts Modelle von Gittertyp und Zahl der Einstellmöglichkeiten  $q$  zunächst anhand exakter Resultate für zweidimensionale Gitter besprochen.

#### 4.1 Satiations-effekte contra langreichweitige Ordnung

Während das antiferromagnetische Ising Modell ( $q = 2$ ) auf dem Quadratgitter eine in zwei Untergittern langreichweitig geordnete Phase besitzt, die deutlich oberhalb  $T = 0$  stabil wird, bleibt bereits das  $q = 3$  AFPM bei allen positiven Temperaturen ungeordnet. Erst bei  $T = 0$  zeigt das  $q = 3$  Modell nach einem Potenzgesetz abfallende Korrelationen und beginnt langreichweitig zu ordnen (Baxter 1982). Für  $q \geq 4$  verschwindet auch die Phasenumwandlung bei  $T = 0$  (Baxter (1982)). Wegen hoher Entartung fällt hier auch

im Grundniveau die Korrelation zwischen Zuständen benachbarter Plätze exponentiell mit dem Abstand ab.

Das thermodynamische Verhalten des  $q = 3$  AFPM ist qualitativ das gleiche wie das des häufig untersuchten antiferromagnetischen Ising Modells auf dem Dreiecksgitter ( $q = 2$ ). Dieses Modell bleibt ebenfalls bei allen positiven Temperaturen ungeordnet (Wannier 1950), und die Korrelationen werden gleichfalls erst bei  $T = 0$  langreichweitig (Stephenson 1964). Für das Fehlen einer langreichweitig geordneten Phase kann bei diesem Modell aber nicht die im Zusammenhang mit dem AFPM angesprochene hohe Entartung der Paargrundzustände verantwortlich sein, denn das Ising Modell ordnet bekanntlich auf dem Quadratgitter. Die langreichweitige Ordnung bei  $T > 0$  wird vielmehr durch "Frustrationseffekte" (Toulouse 1977) verhindert. Ein Modell wird als "frustriert" bezeichnet, wenn keine Gitterzustände existieren, in denen der Energiebeitrag jedes Paares minimal ist. Beim betrachteten Ising Modell ist es bereits in einer Elementarzelle unmöglich, die drei Paare von Ising Spins so zusammenzusetzen, daß nicht mindestens eine ferromagnetische NN-Konfiguration entsteht (Abb. 4.1). Bei antiferromagnetischen

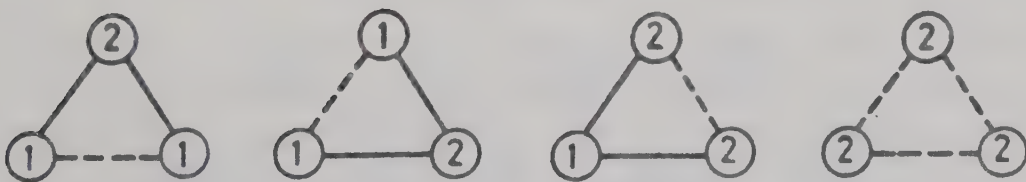


Abb. 4.1 Die vier verschiedenen Konfigurationen ( $q = 2$ ) von Paarzuständen auf der Elementarzelle des Dreiecksgitters. Paarzustände mit gleichen Einionenzuständen ("ferromagnetische") sind gestrichelt, Paarzustände mit verschiedenen Einionenzuständen ("antiferromagnetisch") sind durchgezogen eingetragen. Repräsentative Einionenzustände  $|r\rangle$  sind durch arabische Ziffern  $r$  angegeben.

scher Kopplung können diese angeregten Paarzustände im Grundniveau des Gitters auf vielfältige Art angeordnet werden. Dies behindert sicherlich die Ausbildung einer langreichweitig geordneten Phase, und man kann die Tatsache, daß das antiferromagnetische Ising Modell auf dem Dreiecksgitter erst bei  $T = 0$  zu ordnen beginnt, als Auswirkung des "Frustrationseffektes" interpretieren (vgl. z.B. Liebmann 1984).

Wesentlich für das Auftreten von Frustration ist das Verhältnis von Koordinationszahl  $z$  des zugrunde gelegten Gitters zum Anteil der Grundzustände im Spektrum der Paarenergien. Die "Frustration" verschwindet, wenn man  $z$  verkleinert und/oder den Anteil der Grundzustände erhöht. So fehlen die "Frustrationseffekte" beim antiferromagnetischen Ising Modell, wenn man das Modell statt auf dem Dreiecksgitter ( $z = 6$ ) auf dem Quadratgitter ( $z = 4$ ) definiert. Die Frustrationseffekte verschwinden ebenfalls, wenn man auf dem Dreiecksgitter die Zahl der Einstellmöglichkeiten von  $q = 2$  (Ising Modell) auf  $q = 3$  erhöht und so den Anteil der Grundzustände im Paarspektrum von  $6/8$  auf  $24/27$  vergrößert. Dann existieren Gittergrundzustände, in denen die Energie bei allen NN-Paaren minimal ist, und das System ordnet perfekt wie in Abb. 4.2 abgebildet in einem Schema aus drei Untergittern.

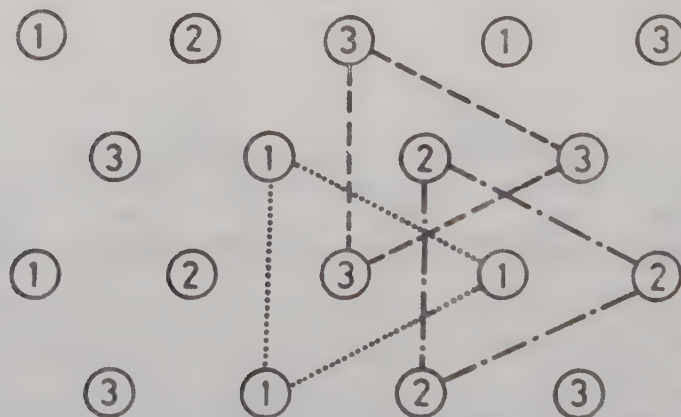


Abb. 4.2 Ausschnitt aus einer der sechs Grundzustandskonfigurationen des  $q = 3$  AFPM auf dem Dreiecksgitter. Die Zustände auf den Plätzen  $|r\rangle$  sind durch arabische Ziffern angegeben. Die Einheitszellen der drei Untergitter, in denen die Ordnung stattfindet, sind gepunktet, gestrichelt und strichpunktiert eingetragen.

Ein neues Phänomen tritt auf, wenn man bei  $q = 3$  die Koordinationszahl verringert und vom Dreiecksgitter ( $z = 6$ ) auf das Quadratgitter übergeht ( $z = 4$ ). Im Gegensatz zur Frustration ist es in diesem Fall nun sehr einfach, den Energiebereich jedes NN-Paares bei  $T = 0$  zu minimieren. Demnach fehlt beim  $q \geq 3$  AFPM die langreichweitig geordnete Phase, weil die Entartung des Grundniveaus aufgrund eines zur "Frustration" genau entgegengesetzten Effektes sehr groß wird. Dieser Effekt wird deshalb auch als "Satiationseffekt" (Satiation, engl. = Übersättigung) bezeichnet (Hoppe et al. 1983).

Auf dreidimensionalen Gittern sind zwar die Koordinationszahlen stets größer als beim Quadratgitter, aber wegen der höheren Raumdimension werden die Satiationseffekte dadurch verstärkt, daß die nächsten Nachbarn (NN) eines Gitterpunktes unter sich keine NN mehr sind, wie dies z.B. beim Dreiecksgitter der Fall ist. So zeigt das einfach kubische Gitter (SC) ( $z = 6$ ) bereits für  $q = 3$  starke Satiationseffekte, die zwar nicht mehr wie auf dem Quadratgitter die Übergangstemperatur auf  $T = 0$  absenken, aber immerhin die langreichweitigen Ordnungstendenzen so stark schwächen, daß sich die Übergangstemperatur im Vergleich zum Ising Modell halbiert (Monte Carlo Simulationen von Banavar et al. 1982). Auch für  $q = 4$  ordnet das Modell noch langreichweitig. Für  $q = 6$  hingegen finden Banavar und Mitarbeiter deutliche Hinweise, daß keine spontane Ordnung mehr zu erwarten ist. Für  $q = 5$  hingegen können die MC-Daten nicht mehr eindeutig interpretiert werden. Die Autoren schließen in diesem Fall, allerdings unter Vorbehalt, die Existenz einer langreichweitig geordneten Phase aus.

Im folgenden werden neuere Computersimulationen für das AFPM auf dem SC-Gitter mit drei, vier, fünf und sechs Einstellmöglichkeiten pro Gitterplatz vorgestellt (Hoppe und Hirst 1985a,b). Der Schwerpunkt wird auf dem interessanten Grenzfall  $q = 5$  liegen, bei dem das Modell gerade noch oder gerade nicht mehr zu ordnen scheint. Zur Analyse der Monte Carlo Daten werden neben den konventionellen Größen wie innere Energie, spezifische Wärme und Ordnungspara-

meter auch die Paarkorrelationsfunktion und daraus die Korrelationslänge bestimmt, weil sich so, wie in Kapitel 3 bereits erwähnt, die schwach ausgebildeten Ordnungstendenzen beim  $q = 5$  Modell besser untersuchen lassen.

Aber auch für  $q = 3$  und  $q = 4$  sind nach den bisher vorliegenden Monte Carlo Resultaten noch einige Fragen nicht völlig geklärt. Banavar und Mitarbeiter interpretieren ihre MC-Daten dahingehend, daß im unendlichen System ein kontinuierlicher Phasenübergang in eine in zwei Untergittern langreichweitig geordnete Phase stattfindet. Wie man aber am Ordnungsparameter sieht, wird die langreichweitige Ordnung aufgrund der Satiationseffekte auch im Tieftemperatur Limes nicht perfekt. Es ist daher wünschenswert, genauer zu untersuchen, ob die mit Simulationen von relativ kleinen Gittern bestimmten von Null verschiedenen Werte des Ordnungsparameters nicht ausschließlich durch kurzreichweitige Ordnung zustande kommen. Daher wurden außer für den besonders interessanten  $q = 5$  Fall auch neue MC-Rechnungen für  $q = 3$  und  $q = 4$  durchgeführt.

Den neuen MC-Resultaten wird im folgenden eine Diskussion der Eigenschaften des AFPM auf dem SC-Gitter im Rahmen der einfacheren Molekularfeldnäherung vorangestellt.

## 4.2 Kritische Fluktuationen und Phasenübergänge

### 4.2.1 Molekularfeldresultate

Die Molekularfeldnäherung (MFN) ist das einfachste analytische Näherungsschema zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften eines Modells. Da diese Näherung ein qualitativ richtiges Bild des Phasenübergangs des Ising Modells auf dem SC-Gitter liefert (vgl. z.B. Fisher 1967), ist es nahe-

liegend, sich anhand dieser einfachen Näherung einen ersten Überblick über das Ordnungsverhalten des  $q$ -Zustands Potts Modells zu verschaffen, bevor man mit den aufwendigeren Computersimulationen beginnt.

Bei der MFN werden in der einfachsten Variante (Smart 1966) alle Korrelationen zwischen den Besetzungswahrscheinlichkeiten von Zuständen verschiedener Gitterplätze vernachlässigt. Dementsprechend sind alle Wahrscheinlichkeiten  $P_r(i)$ , einen der  $q$ -Zustände ( $|r\rangle$ ) an einem der  $N$  Gitterplätze ( $i$ ) zu finden, im Rahmen der MFN auf verschiedenen Gitterplätzen statistisch unabhängig. Um die Gleichgewichtswerte dieser  $q^N$  Besetzungswahrscheinlichkeiten im Rahmen der MFN zu bestimmen, muß die freie Energie des Modells, die sich, wenn keine Korrelationen zwischen verschiedenen Gitterplätzen zugelassen werden, zu

$$F^{MF} = -J \sum_{(i,i')} \sum_r P_r(i) P_r(i') + k_B T \sum_i \sum_r P_r(i) \ln P_r(i) \quad (4.2)$$

vereinfacht, bezüglich aller  $P_r(i)$  minimiert werden.

Da dies aber nicht durch gleichzeitige unabhängige Variation der Besetzungswahrscheinlichkeiten für alle  $N$  Gitterplätze möglich ist, nimmt man bei Molekularfeldrechnungen üblicherweise an, daß das Modell in einem einfachen Untergitterschema ordnet. Dann nehmen die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die Einionenzustände auf jedem Platz eines Untergitters jeweils gleiche Werte an, und die Besetzungswahrscheinlichkeiten sind für alle  $N$  Plätze durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten repräsentativer Plätze für jedes Untergitter festgelegt.

Bei MFN-Rechnungen für das AFPM auf dem SC-Gitter wird üblicherweise vorausgesetzt (Wu 1982), daß die geordnete Phase des Modells auch bei beliebig vielen Zuständen pro Gitterplatz, wie beim antiferromagnetischen Ising Modell ( $q = 2$ ), mit einem Schema aus zwei sich durchdringenden flächenzentriert kubischen (FCC) Untergittern beschrieben

werden kann. Dann bleiben unter Ausnutzung der Normierungsbedingung  $\sum_{r=1}^q P_r(i) = 1$ , die für alle Plätze erfüllt sein muß, lediglich  $2 \times (q-1)$  unabhängige Besetzungswahrscheinlichkeiten übrig. Die so auf  $2 \times (q-1)$  Variable reduzierte freie Energie läßt sich leicht minimieren. Allerdings ist a priori nicht klar, ob dieses einfache Ordnungsschema für  $q > 2$  tatsächlich auf das Minimum von  $F^{MF}$  führt, oder ob die global stabile MFN-Lösung nur in einem anderen komplizierteren Schema angenommen werden kann. Dies läßt aber überprüfen, ohne daß beliebig komplizierte Untergitterstrukturen durchprobiert werden müssen. Durch Ausnutzen, daß nur Kopplungen zu NN vorliegen, kann nämlich bewiesen werden, daß bereits mit der MFN-Lösung für einen Elementarwürfel mit acht Plätzen die minimale freie Energie pro Gitterplatz für das gesamte Gitter bestimmt ist<sup>\*)</sup>.

Diese Reduktion des MFN-Problems vom Gitter auf einen elementaren Würfel ermöglicht eine vollständige Suche nach der für das AFPM optimalen Molekularfeldlösung, ohne daß einschränkende Annahmen über Ordnungsschemata notwendig sind. Hierbei bestätigt sich, daß das oben angegebene Schema aus zwei FCC Untergittern, tatsächlich zu den absolut stabilen MFN-Lösungen für das Gitter führt. Um diese Lösungen auf dem Gitter vollständig zu charakterisieren, bezeichnet man die beiden FCC Untergitter mit A und B und teilt als nächstes auch die  $q$  Einionenzustände in zwei Gruppen, C und C', auf. Ist  $q$  gerade, dann besteht C aus einer beliebigen Kombination von  $q/2$  Zuständen und wenn  $q$  ungerade ist, aus einer Kombination von  $(q-1)/2$  Zuständen. Die verbleibenden Zustände liegen jeweils in C'. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die  $q$  Zustände können in Abhängigkeit von Untergitter (A,B) und Untermenge (C,C') aus Tabelle 4.1 entnommen werden. Für gerade und ungerade  $q$ -Werte

---

\*)

Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, wird der Beweis erst im nächsten Kapitel in Zusammenhang mit der Untersuchung des GOSX Modells vorgestellt. Bei diesem Modell ist das Raten von geeigneten Ordnungsschemata wesentlich schwieriger als beim Potts Modell. Der Reduktion des MFN-Problems kommt daher mehr Gewicht zu. In diesem Kapitel wird ebenfalls erläutert, mit welchen Methoden die Minima von  $F^{MF}$  bestimmt werden können und wie man sich von der absoluten Stabilität von MFN-Lösungen überzeugen kann.

Tabelle 4.1 Besetzungswahrscheinlichkeiten in der stabilen MFN-Lösung für das AFPM auf dem SC-Gitter mit  $q$  Zuständen pro Gitterplatz. A und B kennzeichnen zwei sich durchdringende FCC Untergitter; C und C' sind Untermengen der Einionenzustände. P und P' sind Variationsparameter, die die Besetzungswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur festlegen.

| $q$      | Unter-<br>gitter | Unter-<br>menge | Besetzungswahr-<br>scheinlichkeit |
|----------|------------------|-----------------|-----------------------------------|
| gerade   | A                | C               | $2P/q$                            |
|          |                  | C'              | $2(1-P)/q$                        |
|          | B                | C               | $2(1-P)/q$                        |
|          |                  | C'              | $2P/q$                            |
| ungerade | A                | C               | $2P/(q-1)$                        |
|          |                  | C'              | $2(1-P)/(q+1)$                    |
|          | B                | C               | $2(1-P')/(q-1)$                   |
|          |                  | C'              | $2P'/(q+1)$                       |

enthalten die Besetzungswahrscheinlichkeiten einen (P) bzw. zwei Parameter (P,P'), die bei einer vorgegebenen Temperatur durch Minimierung der freien Energie bestimmt werden müssen. In dieser Vielfalt von MFN-Lösungen spiegeln sich die hohen Entartungen im Energiespektrum des Modells wider.

Ein geeigneter Ordnungsparameter kann, wenn man die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen Zustand  $|r\rangle$  auf dem A- bzw. dem B-Untergitter mit  $P_r(A)$  und  $P_r(B)$  bezeichnet, über

$$M(T) = \frac{1}{2} \sum_r |P_r(A) - P_r(B)| \quad (4.3)$$

definiert werden. Die Temperaturabhängigkeit von  $M(T)$  ist für zwei  $q$ -Werte ( $q = 3$  und  $q = 4$ ) zusammen mit den Kur-

ven für  $M(T)$  aus der Computersimulation in den Abbn. 4.3 und 4.4 gezeigt. Die Phasenübergänge sind kontinuierlich. Die Ordnungstemperatur beträgt  $k_B T_C / |J| = (6/q)$ .

In MFN ordnet das AFPM auf dem SC-Gitter für alle  $q$ -Werte langreichweitig. Nach den qualitativen Überlegungen des ersten Abschnittes sollte aber die langreichweitig geordnete Phase bei großem  $q$  fehlen, weil die Gitterenergie bei starken Satiationsseffekten ohne langreichweitige Ordnung minimiert werden kann. Hier zeigt sich wieder der bekannte Effekt, daß die MFN wegen der Vernachlässigung aller kurzreichweitigen Korrelationen langreichweitige Ordnungstendenzen überschätzt und für alle Modelle einen Phasenübergang vorhersagt. Nach den MC-Rechnungen von Banavar et al. (1982) fehlt die geordnete Phase beim AFPM mit Sicherheit bereits ab  $q > 5$ . Trotzdem sind Molekularfeldrechnungen beim AFPM sinnvoll. Wenn das Modell nämlich ordnet, macht die MFN die folgenden substantiellen Aussagen:

- (i) Die allgemeine Auswertung der MFN bestätigt die Vermutung, daß jede spontane Ordnung beim AFPM auf dem SC-Gitter - wie im Ising Fall - in zwei sich durchdringenden FCC Untergittern stattfindet, auf denen jeweils komplementäre Untermengen von Einionenzuständen bevorzugt besetzt werden.
- (ii) Jeder Übergang in eine solche Phase ist nach der MFN kontinuierlich, und dies ist eine sehr ernstzunehmende Vorhersage, da Korrekturen von Korrelationen zwar durchaus einen Phasenübergang erster Ordnung in einen kontinuierlichen verwandeln oder völlig zerstören können, aber nicht zu erwarten ist, daß bei der Berücksichtigung von Korrelationen aus einem kontinuierlichen Übergang ein Phasenübergang erster Ordnung wird.

Besonders wichtig ist das MFN-Resultat für die Ordnung der zu erwartenden Phasenübergänge, weil mit MC-Methoden kontinuierliche Phasenübergänge nicht von solchen Übergängen erster Ordnung unterschieden werden können, die an der Übergangstemperatur nur kleine Sprünge in den thermodynamischen Größen zeigen.

#### 4.2.2 Monte Carlo Resultate

Computersimulationen sind auf Gittern mit  $L \times L \times L = N$  Plätzen mit den in Kapitel 3 beschriebenen Methoden für  $q = 3, 4, 5$  und  $6$  durchgeführt worden. Um die Abhängigkeit der Resultate von der Gittergröße zu untersuchen, sind Gitter mit sehr unterschiedlicher linearer Ausdehnung  $L$  simuliert worden.  $L$  variiert zwischen 10 und 40 Gitterkonstanzen. Die Mittelung erstreckt sich bei der Berechnung eines Erwartungswertes typischerweise über 500 MC-Schritte pro Gitterplatz, und es wurde mit unabhängigen Läufen überprüft, daß längeres Mitteln (800 - 2500 MCS/N) die Resultate nicht qualitativ verändert. Damit die MC-Resultate bei tiefen Temperaturen nicht durch willkürlich ausgewählte Startzustände beeinflußt werden können, werden wie von Banavar beschrieben, die Mittelungen bei tiefen Temperaturen nach schrittweisem Abkühlen aus einer ungeordneten Hochtemperaturkonfiguration ausgeführt.

Bestimmt man aus den neuen MC-Daten die innere Energie, die spezifische Wärme (aus den Energiefluktuationen) und den Ordnungsparameter  $M(T)$ , so ist die Übereinstimmung in diesen Größen mit den Ergebnissen von Banavar et al. bei allen  $q$ -Werten sehr gut. Die Diskussion der neuen MC-Resultate beginnt mit den Fällen  $q = 3$  und  $q = 4$ , in denen das Modell nach den bisherigen Simulationen eine langreichweitig geordnete Phase besitzt.

Für  $q = 3$  und  $q = 4$  ist das Temperaturverhalten des Ordnungsparameters  $M(T)$  zusammen mit den MFN-Kurven

in den Abbn. 4.3 und 4.4 aufgetragen. Im Einklang mit Ergebnissen aus der MFN ordnet das Modell in beiden Fällen spontan in einem Schema aus zwei FCC Untergittern. Da in den MC-Kurven für die inneren Energien keinerlei Hystereeffekte auftreten und die spezifische Wärme in beiden Fällen deutliche Maxima zeigt (keine Abbildungen), sind - in Übereinstimmung mit Banavars Ergebnissen und den Molekularfeldrechnungen - im unendlichen Gitter kontinuierliche Phasenübergänge zu erwarten.

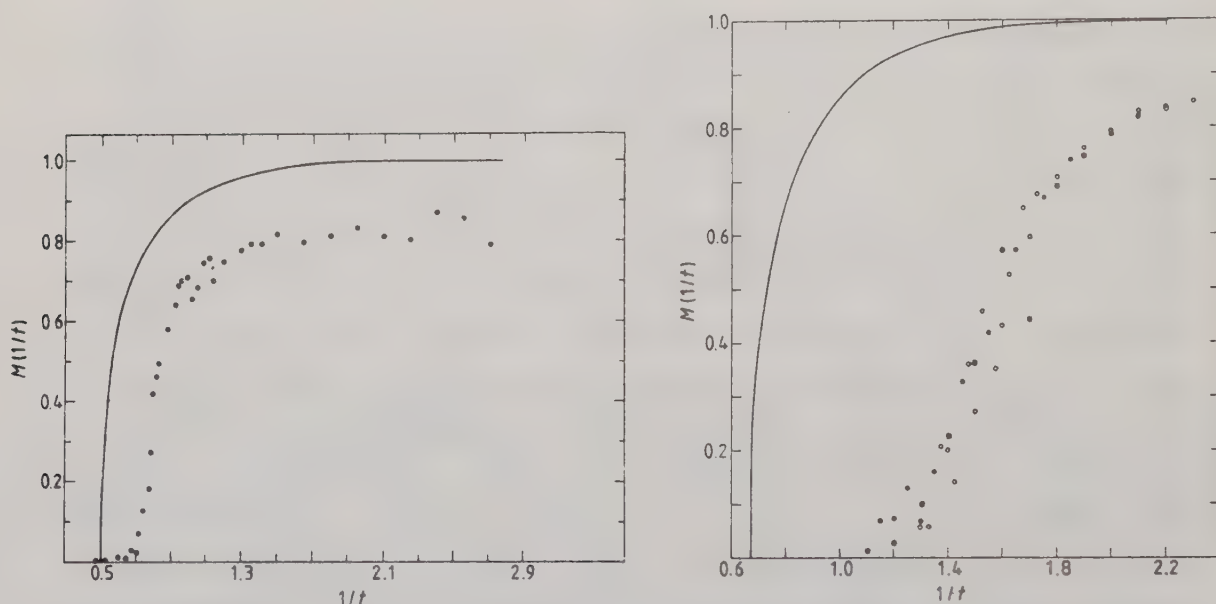


Abb. 4.3 und 4.4 Der Ordnungsparameter  $M$  aus der MFN-Rechnung (durchgezogene Kurve) und aus MC-Simulation (Punkte) gegen die dimensionslose inverse Temperatur  $1/t = |J|/k_B T$  für das antiferromagnetische Potts Modell mit drei bzw. vier Zuständen pro Gitterplatz.

Um die Ordnungstemperaturen zu bestimmen, werden Pseudo Übergangstemperaturen für die simulierten Gitter über die Wendepunkte des Ordnungsparameters  $M(T)$  festgelegt. Bereits zwischen  $L = 14$  und  $L = 18$  ändern sich diese Temperaturen, sowohl bei  $q = 3$  als auch bei  $q = 4$ , nur noch innerhalb der numerischen Ungenauigkeit bei der Wendepunktbestimmung, und die Extrapolation nach  $L \rightarrow \infty$  ist in beiden Fällen trivial. Die auf diese Weise gewonnenen Ordnungstem-

peraturen können Tabelle 4.2 entnommen werden. Aus den Maxima der spezifischen Wärme ergeben sich konsistente Phasenumwandlungstemperaturen. Da die Maxima aber nicht sehr scharf sind, sind die Ungenauigkeiten wesentlich größer als bei der Wendepunktmethode.

Tabelle 4.2 Übergangstemperaturen, gegen  $T = 0$  extrapolierte Werte des Ordnungsparameters  $M(T)$  und Nullpunktsentropiedichten  $S(0)$  nach MC- und MFN-Rechnungen für das AFPM auf dem SC-Gitter mit  $q = 3$  und  $q = 4$ . Zum Vergleich sind die entsprechenden Größen für das antiferromagnetische Ising Modell ( $q = 2$ ) eingetragen. Die Unsicherheiten in den MC-Ordnungstemperaturen beziehen sich auf die numerische Ungenauigkeit bei der Festlegung der Pseudo Übergangstemperaturen aus den Wendepunkten von  $M(T)$ .

|                 | $q = 2$ |           | $q = 3$ |                | $q = 4$ |                |
|-----------------|---------|-----------|---------|----------------|---------|----------------|
|                 | MFN     | MC        | MFN     | MC             | MFN     | MC             |
| $k_B T_C /  J $ | 3       | $2.22^a)$ | 2       | $1.28 \pm .04$ | $3/2$   | $0.68 \pm .06$ |
| $M(0)$          | 1       | 1         | 1       | 0.85           | 1       | 0.87           |
| $S(0)$          | 0       | 0         | 0.347   | 0.376          | 0.693   | 0.708          |

a) Ono und Matsuoka (1976)

Wie der Vergleich der Ordnungsparameterwerte mit den MFN-Kurven (Abbn. 4.3 und 4.4) zeigt, wird die Zwei-Untergitter-Ordnung in den MC-Experimenten auch im Limes tiefer Temperaturen nicht perfekt.  $M(T)$  sättigt bei  $q = 3$  und  $q = 4$  ca. bei 85% des Wertes im MFN-Grundniveau. Bei Simulationen kann aber nur bei perfekt geordneten endlichen Gittern zwingend auf langreichweitige Ordnung im unendlichen System geschlossen werden. Ein Ordnungsparameter kann nämlich in einem Gitter endlicher Ausdehnung bereits endliche Werte annehmen, wenn die Ordnung im Modell nur kurzreichweitig ist und der Übergang in eine langreichweitig geordnete Phase fehlt.

Um zweifelsfrei mit MC-Rechnungen zu bestätigen, daß die Tieftemperaturlösungen bei  $q = 3$  und  $q = 4$  langreichweitig geordnet sind, wurden aus den neuen MC-Daten Paarkorrelationsfunktionen  $g_R(T)$  in Abhängigkeit vom Paarabstand  $R$  bestimmt. Über der  $R$ -Abhängigkeit dieser Funktionen kann man die Beiträge kurzreichweitiger Ordnung zu  $M(T)$  quantifizieren und durch Extrapolation von  $g(R)$  nach  $R \rightarrow \infty$  sehr präzise feststellen, ob endliche MC-Werte für den Ordnungsparameter langreichweitig geordneten Phasen entsprechen oder durch kurzreichweitige Korrelationen im simulierten Gitter entstehen (Hoppe und Hirst 1985b).

Die Paarkorrelationsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, auf zwei Plätzen  $i$  und  $i'$  im Abstand  $R$  den gleichen Zustand  $|r\rangle$  anzutreffen und ist über

$$g_R(T) = \frac{1}{q N} \sum_i \sum_r \langle\langle (|r\rangle\langle r|)_i (|r\rangle\langle r|)_{i'} \rangle\rangle \quad (4.4)$$

definiert.  $\langle\langle \dots \rangle\rangle$  bezeichnet thermodynamische Mittelwerte. Die erste Summe läuft über alle  $q$  Einionenzustände und die zweite Summation über alle  $N$  Gitterplätze.  $i'$  wird relativ zu  $i$  immer so festgelegt, daß  $\underline{R}_i, -\underline{R}_i = \hat{u} R$  gilt, wobei  $\hat{u}$  ein Einheitsvektor entlang einer der drei kartesischen Richtungen  $[100]$ ,  $[010]$  und  $[001]$  ist.

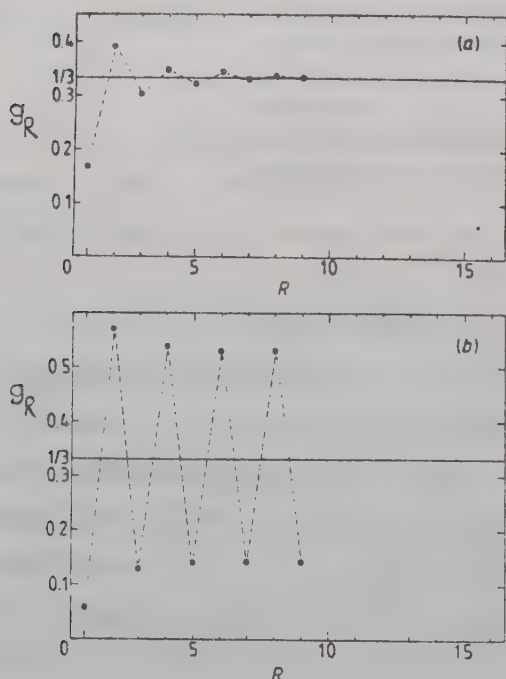


Abb. 4.5

Paarkorrelationsfunktion  $g_R(T)$  aus Monte Carlo Rechnungen für das  $q = 3$  AFPM. a) und b) zeigen das Verhalten bei hohen und tiefen Temperaturen. Die Temperatureinheit ist  $|J|/k_B$ . Zum Vergleich:  $T_C = 1.28$ .

Bei hohen Temperaturen nimmt  $g_R(T)$  nach wenigen Gitterkonstanten bereits den Wert für unkorrelierte Plätze,  $1/q$ , an (Abbn. 4.5a und 4.6a). Unterhalb der über den MC-Ordnungsparameter bestimmten Übergangstemperaturen, strebt  $g_R(T)$  - wie in Abbn. 4.5b und 4.6c gezeigt - nicht mehr gegen  $1/q$ , sondern oszilliert in beiden Fällen für gerade und ungerade Vielfache der Gitterkonstanten zwischen deutlich verschiedenen Grenzwerten. Die Abstandabhängigkeit von  $g_R(T)$  bestätigt damit eindeutig, daß das Modell mit  $q = 3$  und  $q = 4$  langreichweitig in dem von der MFN vorhergesagten Zwei-Untergitter Schema ordnet.

Der langsame Abfall von  $g_R(T)$ , den man mit wachsendem  $R$  bei den in der Nähe von  $T_C$  berechneten Paarkorrelationsfunktionen findet (siehe z.B. für  $q = 4$  Abb. 4.6c), steht im Einklang mit dem kontinuierlichen Charakter der Phasenumwandlung beim  $q = 3$  und  $q = 4$  AFPM. In diesem Verhalten deuten sich nämlich divergierende Korrelationslängen im unendlich ausgedehnten Gitter an, die ja für kontinuierliche Phasenübergänge in Gittermodellen charakteristisch sind (siehe Kap. 2).

Das Verhalten des AFPM auf dem SC-Gitter verändert sich völlig, wenn auf jedem Gitterplatz sechs statt drei oder vier Zustände angenommen werden können: Auch nach den neuen Simulationen läßt sich in  $M(T)$  und in der spezifischen Wärme  $C(T)$  bis hinunter zu den tiefsten zugänglichen Temperaturen nahe  $T_{MCF}^*)$  kein Hinweis auf einen Phasenübergang finden. Der Ordnungsparameter kann unabhängig von der Gittergröße ( $L = 18, 30, 40$ ) bequem nach  $M(0) = 0$  extrapoliert werden, und  $C(T)$  hat nur sehr schwach ausgebildete Maxima. Da zudem die Paarkorrelationsfunktion auch bei  $T \hat{=} T_{MCF}$  qualitativ die gleiche Abstandsabhängigkeit wie  $g_R(T)$  für das  $q = 4$  Modell weit

---

\*) Die Einfriertemperatur  $T_{MCF}$  kann durch Unterteilung der Mittelungsdauer, die bei tiefen Temperaturen typischerweise 2000 MCS/N beträgt, in mehrere Subintervalle bestimmt werden. In den Subintervallen werden separat Mittelwerte gebildet. Solange diese Mittelwerte keinen systematischen Trend und keine Abweichung über den statistischen Fehler hinaus von den Gesamtintervall-Mittelwerten zeigen, konvergieren die MC-Mittelwerte schnell genug, und man befindet sich oberhalb der Einfriertemperatur. Mit dieser Methode läßt sich  $T_{MCF}$  unabhängig von  $q$  ungefähr auf  $T_{MCF} \hat{=} 0.17 |J|/k_B$  festlegen.

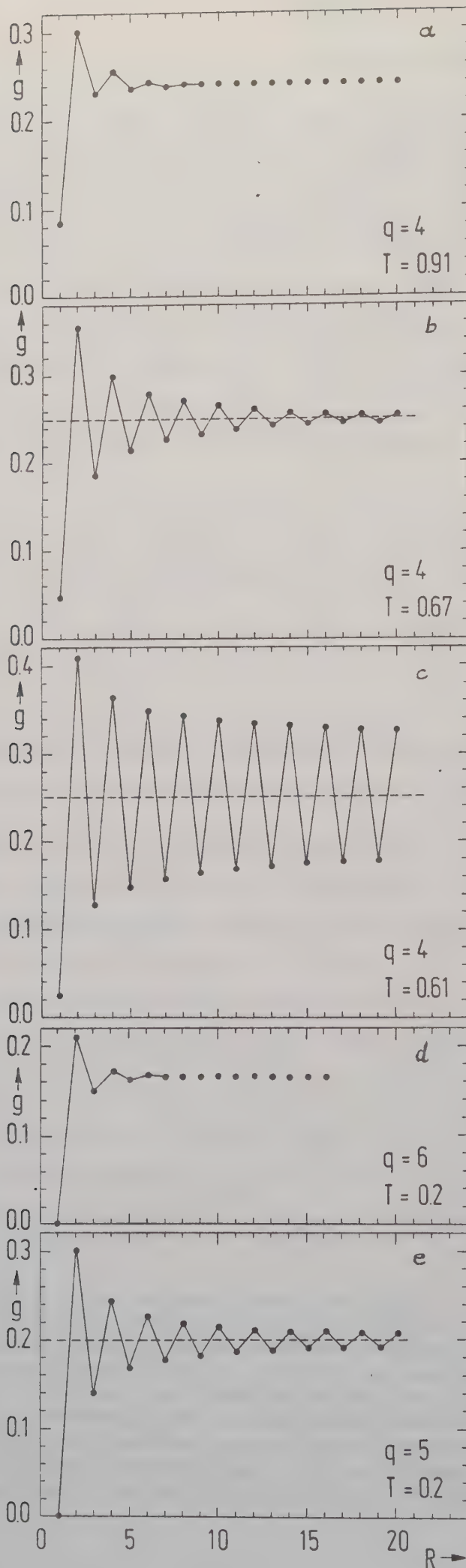


Abb. 4.6

Paarkorrelationsfunktionen  $g_R(T)$  aus Monte Carlo Rechnungen für verschiedene  $q$ -Werte und Temperaturen  $T$  (in Einheiten  $|J|/k_B$ ). Die  $1/q$ -Linie, die unkorrelierten Plätzen entspricht, ist zum Vergleich in einigen Fällen eingetragen. In den Fällen, in denen diese Linie fehlt, strebt  $g_R(T)$  innerhalb der graphischen Genauigkeit gegen diese Linie. Zum Vergleich für Abb. 4.6b und 4.6c: Der aus  $M(T)$  bestimmte  $T_C$ -Wert für das  $q = 4$  Modell beträgt  $T_C = 0.68$ .

oberhalb  $T_c$  zeigt (Abbn. 4.5d und 4.5a), kann eine langreichweitig geordnete Phase beim  $q = 6$  Modell in Übereinstimmung mit Banavar et al. (1982) ausgeschlossen werden.

Für das  $q = 5$  Modell sind die MC-Resultate im Hinblick auf eine kontinuierliche Phasenumwandlung nicht eindeutig.  $C(T)$  erinnert bei allen simulierten Gittergrößen an das bei  $q = 6$  gefundene Temperaturverhalten und zeigt nur schwache Maxima.  $M(T)$  nimmt aber bei tiefen Temperaturen signifikant von Null verschiedene Werte an, die sich für kleine Gitter ( $L \leq 18$ ) nach  $M(0) \hat{=} 0.5$  extrapolieren lassen, während sich  $M(0)$  im  $40 \times 40 \times 40$  Gitter auf 0.25 halbiert (zum Vergleich:  $M(0)_{q=4} \hat{=} 0.87$  ;  $M(0)_{q=6} \hat{=} 0$  ). Diese starke Größenabhängigkeit scheint auf den ersten Blick die Vermutung von Banavar und Mitarbeitern zu bestätigen, nach der die nicht verschwindenden  $M(T)$ -Werte lediglich durch kurzreichweitige Ordnungstendenzen verursacht werden, und folglich wie für  $q = 6$  auch beim Modell mit fünf Einstellmöglichkeiten pro Gitterplatz keine langreichweitig geordnete Phase zu erwarten ist.

Berechnet man hingegen aus den MC-Daten für  $q = 5$  die Paarkorrelationsfunktion, so findet man bei  $T \approx T_{MCF}$  eine  $R$ -Abhängigkeit, die nicht mehr dem Tieftemperaturverhalten des  $q = 6$  Modells entspricht.  $g_R(T)$  zeigt vielmehr den charakteristischen langsamen Abfall von Korrelationen, den man in der Nähe von kontinuierlichen Phasenumwandlungen findet (vgl. Abbn. 4.6b mit 4.6d): Die Korrelationsfunktion strebt langsam gegen  $1/q$ , aber selbst bei den größten Abständen im simulierten Gitter<sup>\*)</sup> bleibt noch eine schwache Oszillation um  $1/q$ , dem Wert für unkorrelierte Plätze, übrig. Die Amplitude dieser Oszillation ist für  $q = 5$  von der linearen Ausdehnung des Gitters abhängig und kann, wie eine Extrapolation nach  $L \rightarrow \infty$  zeigt, oberhalb  $T_{MCF}$  der endlichen Gittergröße zugeschrieben werden.

---

\*) Der maximale Abstand zwischen zwei Gitterpunkten in einem Gitter der linearen Ausdehnung  $L$  ist bei den angenommenen periodischen Randbedingungen  $L/2$ .

Diese qualitativen Vergleiche weisen darauf hin, daß man sich im Falle des  $q = 5$  Modells an  $T \hat{=} T_{\text{MCF}}$  nahe an einer Phasenumwandlung befindet, die bei sehr kleinen Temperaturen oder analog zum  $q = 3$  Modell auf dem Quadratgitter bei  $T = 0$  stattfindet.

Um quantitativ zu untersuchen, ob beim  $q = 5$  Modell eine geordnete Tieftemperaturphase existiert, wird das asymptotische Verhalten (d.h. für  $R \rightarrow \infty$ ) der Paarkorrelationsfunktionen für  $q = 4$ ,  $q = 5$  und  $q = 6$  analysiert, indem die MC-Werte für  $g_R(T)$  mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an Skalengesetze angepaßt werden. In symmetrisierter Form für ein  $L \times L \times L$  Gitter mit periodischen Randbedingungen geschrieben, erwartet man für  $R \rightarrow \infty$  (Fisher 1967):

$$\bar{g}_p = a_p + b_p \left\{ \frac{e^{-\kappa_p \cdot R}}{R} + \frac{e^{-\kappa_p \cdot (L-R)}}{L-R} \right\} \quad (4.5)$$

Hierbei beschreibt  $\bar{g}_p$  ( $p = u$  oder  $g$ ) das Verhalten für ungerade und gerade Abstände  $R$  (in Einheiten der Gitterkonstanten), und  $a_p$ ,  $b_p$  und  $\kappa_p$  sind Anpaßparameter.

Auf den ersten Blick scheinen die wichtigsten dieser Anpaßparameter die Größen  $a_g$  und  $a_u$  zu sein, denn im unendlichen Gitter würde für Lösungen mit und ohne langreichweitige Ordnung vom erwarteten Typ  $a_g > a_u$  bzw.  $a_g = a_u$  gelten. Demnach kann man über  $m(T) = (q/2) (a_g - a_u)$  einen alternativen Ordnungsparameter definieren, der im perfekt geordneten MFN-Grundzustand auf  $m(0) \hat{=} 1$  normiert ist<sup>\*)</sup>.

Der neue Ordnungsparameter hat im Vergleich zu  $M(T)$  den Vorteil, daß er im wesentlichen nur Korrelationen zwischen Gitterplätzen berücksichtigt, deren Abstand nahe beim maximal Möglichen von  $L/2$  liegt. In  $m(T)$  sind die Beiträge kurzreichweitiger Ordnung minimiert. Durch diese Beiträge, die bei der Berechnung von  $M(T)$  voll mitberücksich-

---

<sup>\*)</sup> Nach Tabelle 4.1 gilt:

$$(a_g(0) - a_u(0)) = 2/q \quad (q = \text{gerade})$$

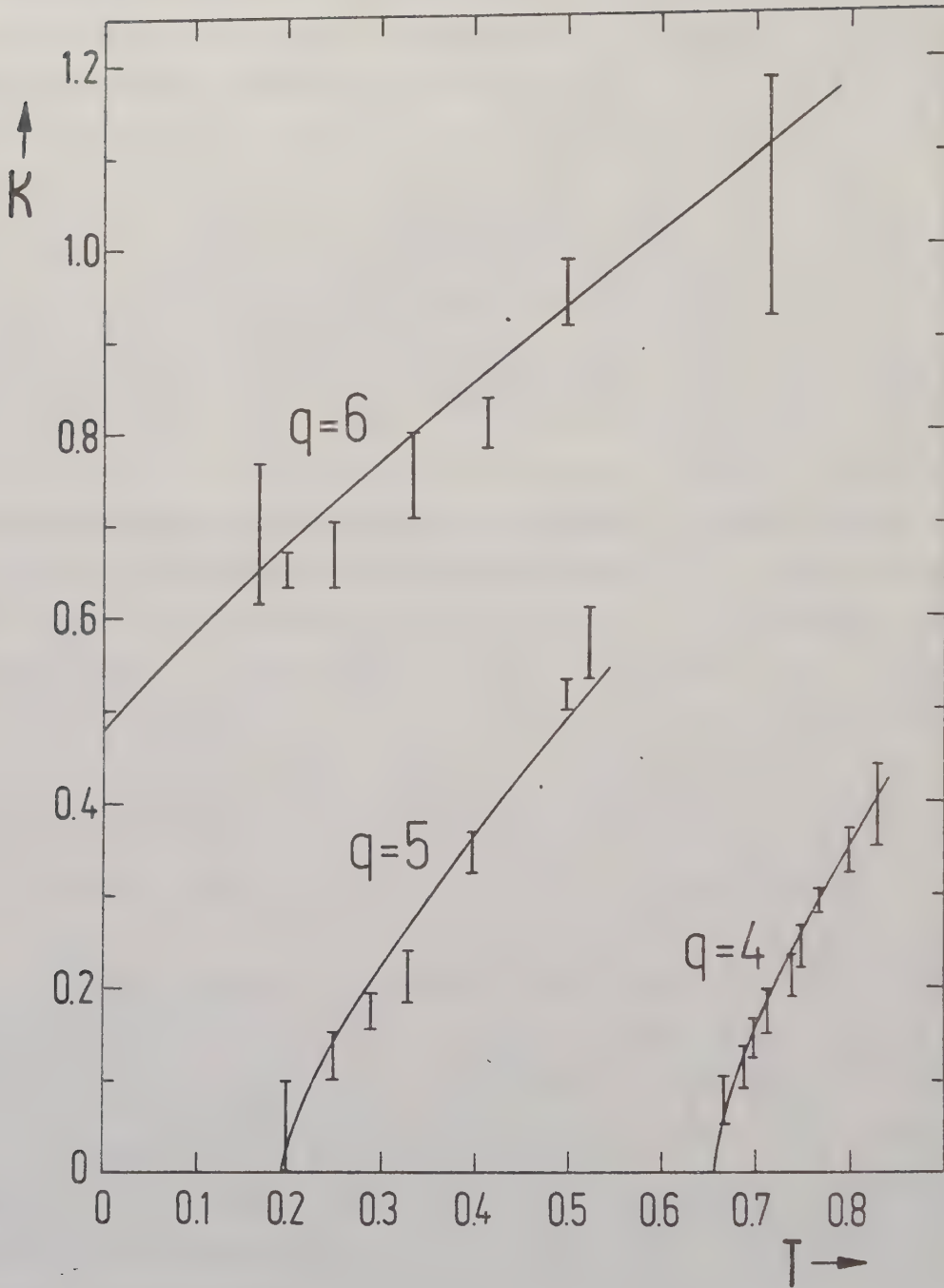
und

$$(a_g(0) - a_u(0)) = 2/(q-1/2) \quad (q = \text{ungerade})$$

tigt werden, können bei MC-Rechnungen Ordnungsparameter von Null verschiedene Werte annehmen, obwohl - wie bereits erwähnt - für  $L = \infty$  keine langreichweitig geordnete Phase stabil ist. Der Vergleich der aus den MC-Daten ermittelten  $m(T)$ - und  $M(T)$ -Werte zeigt tatsächlich, daß  $m(T)$  kleiner als  $M(T)$  ist, wenn Temperaturen untersucht werden, bei denen das Modell nicht langreichweitig geordnet ist. Aber auch mit dem verbesserten Ordnungsparameter lassen sich Phasenübergänge aus den in Abschnitt 3.2.1 diskutierten Gründen nicht mehr lokalisieren, wenn die Umwandlung bei  $T \lesssim T_{\text{MCF}}$  auftritt.

Statt dessen läßt sich die Frage nach langreichweitiger Ordnung beim  $q = 5$  Modell dadurch klären, daß man das Temperaturverhalten der inversen Korrelationslängen  $\kappa_p(T)$  analysiert. Die Werte von  $\kappa_p(T)$  werden durch Anpassung der MC-Werte für  $g_R(T)$  an  $\bar{g}_p$  aus (4.5) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Dabei wird  $g_R$  für alle geraden und ungeraden  $R$  von einem Minimalabstand  $R_m$  bis zu dem größtmöglichen Abstand  $L/2$  angepaßt. Da 4.5 nur asymptotisch gültig ist, wären die korrekten  $\kappa$ -Werte eigentlich diejenigen aus der Anpassung  $R_m \rightarrow L/2 \rightarrow \infty$ . Bei MC-Rechnungen geht aber der tatsächliche Abfall der Korrelation bei großen Abständen in den statistischen Schwankungen verloren. Für sinnvolle Anpassungen muß man daher bereits bei kleinen Abständen  $R_m$  beginnen (üblicherweise wird mit  $R_m$  zwischen  $1 \leq R_m \leq 4$  angepaßt, aber weit oberhalb  $T_{\text{MCF}}$  ist wegen des raschen Abfalls von  $g_R$  nur  $1 \leq R_m \leq 2$  geeignet). In den angegebenen Intervallen findet man bei der Anpassung aber keine systematischen Abhängigkeiten von  $R_m$ , und die Unterschiede zwischen  $\kappa_u$  und  $\kappa_g$  sind vernachlässigbar klein. Deshalb können die Anpassungen für verschiedene  $R_m$  und für  $p = g$  und  $p = u$  als wiederholte Bestimmungen einer Größe  $\kappa(T)$  angesehen werden. Der Bereich, in dem die so berechneten  $\kappa$ -Werte liegen, wird dann durch Fehlerbalken angegeben.

In Abb. 4.7 sind die inversen Korrelationslängen für verschiedene  $q$ -Werte gegen die Temperatur aufgetragen. Für



**Abb. 3.7** Auftragung der reziproken Korrelationslänge  $\kappa$  gegen die Temperatur  $T$  (in Einheiten von  $|J|/k_B$ ) für verschiedene  $q$ -Werte. Die Fehlerbalken geben den Bereich der Werte an, die man durch wiederholte Bestimmung von  $\kappa$  erhält. Die Kurven sind Anpassungen nach kleinsten Fehlerquadraten an  $\kappa = A(T-T_C)^\nu$ . Für  $\nu$  werden für  $q = 4$  und  $q = 5$  die Werte für die  $D = 3$  und  $D = 4$  Universalitätsklasse verwendet. Zur Anpassung von  $q = 6$  wurde der kritische Index für eine hypothetische  $D = 5$  Phasenumwandlung benutzt ( $\nu = 0.767$ ).

$q = 4$  lassen sich die Hochtemperaturwerte für  $\kappa(T)$  offensichtlich nach Null extrapolieren. Theoretisch sollte  $\kappa(T)$  an der Ordnungstemperatur  $T_C$  verschwinden, und zwar nach dem Potenzgesetz (vgl. Kap. 2):

$$\kappa(T) = A (T - T_C)^\nu \quad (T > T_C) \quad . \quad (4.8)$$

Einen ersten Test für die bisherigen Überlegungen stellt daher die erneute Berechnung der Übergangstemperatur für das  $q = 4$  Modell durch Anpassung nach kleinsten Fehlerquadraten von  $\kappa(T)$  an das Gesetz (4.8) dar. Die so berechnete Ordnungstemperatur muß konsistent mit dem über  $M(T)$  bestimmten  $T_C$ -Wert ( $0.68 \pm 0.6 \text{ |J|/k}_B$ ) sein. Die Anpassung wird dadurch vereinfacht, daß nur  $A$  und  $T_C$  freie Parameter sind. Der kritische Index  $\nu$  ist bekannt, weil das AFPM mit  $q$  Einstellmöglichkeiten auf dem SC-Gitter in derselben Universalitätsklasse wie das D-Vektor Modell mit  $D = q - 1$  liegt (siehe Kap. 2), für das die kritischen Indizes vorliegen (Stanley 1974). Mit  $\nu(D=3) = 0.700$  erhält man die Extrapolation aus Abb. 4.7 und als Ordnungstemperatur  $T_C = 0.66 \text{ |J|/k}_B$ . Die  $\kappa$ -Werte für  $T < T_C$ , die in Abb. 4.7 weggelassen wurden, um graphische Unklarheiten zu vermeiden, lassen sich konsistent gegen das gleiche  $T_C$  extrapolieren.

Nachdem dieser Test bei  $q = 4$  zu Resultaten geführt hat, die gut mit den bisherigen Ergebnissen für das thermodynamische Verhalten des  $q = 4$  AFPM zusammenpassen, ist zu erwarten, daß analoge Extrapolationen auch im  $q = 5$  und  $q = 6$  Fall sinnvoll sind.

Für  $q = 5$  ist das Temperaturverhalten von  $\kappa(T)$  qualitativ das gleiche wie im  $q = 4$  Modell: Die Annäherung von  $\kappa(T)$  an Null von hohen Temperaturen her ist ein überzeugendes Indiz, daß auch das Modell mit fünf Zuständen pro Gitterplatz langreichweitig ordnet. Der Phasenübergang ist kontinuierlich und findet, wenn  $\kappa(T)$  mit  $\nu(D=4) = 0.733$  extrapoliert wird, bei  $T_C = 0.19 \text{ |J|/k}_B$  statt. Beim  $q = 6$  Modell hingegen ist keine sinnvolle Extrapolation, die auf

eine nicht negative Übergangstemperatur führt, möglich, und dies bestätigt, daß hier eine langreichweitig geordnete Phase fehlt.

Statt vorgegebene Werte für  $\nu$  zu verwenden, kann dieser kritische Index auch als dritter Anpaßparameter aufgefaßt werden. Die so gefundenen Übergangstemperaturen sind gegenüber der Zwei-Parameter Anpassung nur geringfügig verändert. In den kritischen Exponenten gibt es prozentual größere Abweichungen. Wie sich auch bei doppelt logarithmischer Auftragung von  $\kappa$  gegen  $(T-T_C)$  zeigt, kann aufgrund der großen Fehlerbalken für die  $\kappa(T)$ -Werte nicht erwartet werden, daß man mit dieser Methode den kritischen Index  $\nu$  sehr genau bestimmen kann<sup>\*)</sup>. Die Anpassung von (4.8) erlaubt lediglich die Berechnung von  $T_C$  aus einer geeigneten Extrapolationsformel.

Da die hier vorgestellte Methode, Übergangstemperaturen aus den MC-Werten für eine inverse Korrelationslänge zu bestimmen, sicherlich auf viele Modelle anwendbar sein wird, werden am Schluß dieses Abschnitts ihre Vor- und Nachteile zusammengefaßt. Ein großer Nachteil ist, daß sich die Methode nicht auf Modelle mit Phasenübergängen erster Ordnung anwenden läßt, da hier keine kritischen Fluktuationen auftreten, die zu divergierenden Korrelationslängen (d.h.  $\kappa(T) = 0$ ) am Phasenübergang führen. Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 betont wurde, liegt der Hauptvorteil der Auswertung von MC-Daten über die  $\kappa(T)$ -Analyse darin, daß damit auch substantielle Aussagen über die Existenz von Phasenübergängen im Bereich tiefer Temperaturen  $T \lesssim T_{MCF}$  möglich werden, die nicht mehr direkt für MC-Simulationen zugänglich sind. Auch bei Übergangstemperaturen oberhalb  $T_{MCF}$  fällt ein Vergleich mit herkömmlichen Verfahren bei der  $T_C$ -Bestimmung sehr positiv aus. Wie die Untersuchungen des  $q = 4$  AFPM

---

<sup>\*)</sup> Immerhin liegen die bei der Anpassung mit drei Parametern gefundenen kritischen Exponenten für  $q = 4$  und  $q = 5$  in der Nähe des Wertes für das  $D = \infty$  Modell ( $\nu = 1$ ) und weichen damit stärker als die exakten Werte vom MFN-Exponenten  $\nu = 1/2$  ab. Dies ist zumindest damit konsistent, daß man sich tatsächlich im kritischen Temperaturbereich befindet und die Anpassung an (4.8) sinnvoll ist.

gezeigt haben, kann über die Extrapolation von  $\kappa(T)$  die Übergangstemperatur viel genauer bestimmt werden, als über Maxima oder Wendepunkte von thermodynamischen Funktionen. (Mit den herkömmlichen Methoden konnte z.B. die Ordnungstemperatur beim  $q = 4$  Modell nur mit einer Unsicherheit von  $\pm 10\%$  festgelegt werden.) Die neue Methode scheint außerdem relativ unempfindlich gegen Effekte endlicher Systemgröße zu sein. Da die MC-Resultate für  $\kappa(T)$  keine signifikante Änderung mehr zeigen, wenn die lineare Ausdehnung des Gitters von  $L = 30$  (keine Abbildung) auf  $L = 40$  (Abb. 4.7) erhöht wird, außer in der unmittelbaren Nachbarschaft von  $T_C$  - wo  $\kappa$  sehr kleine Werte annimmt ( $\kappa(T) < 0.1$ ) - ist keine Extrapolation der  $T_C$ -Werte gegen  $L^{-1}$  mehr notwendig<sup>\*)</sup>.

---

<sup>\*)</sup> Eine Extrapolation der Größenabhängigkeit der MC-Resultate für  $g_R(T)$  für feste  $R$ -Werte, wie sie von Landau (1976) zur Korrelationslängenberechnung des  $d = 2$  Ising Modells vorgeschlagen wurde, bevor an das asymptotische Gesetz (4.5) angepaßt wird, ist sehr problematisch. Die Korrekturen aus der Extrapolation, insbesondere für große  $R$ -Werte, sind nämlich bei den meisten Temperaturen kleiner als die statistischen Fehler. Die oben angegebene Vorgehensweise,  $g_R(T)$  für verschiedene Gittergrößen separat an (4.5) anzupassen und dann die  $L$ -Abhängigkeit der so bestimmten  $\kappa(T)$ -Werte zu untersuchen, erscheint daher die objektivere und zudem die einfachere Methode zu sein.

### 4.3 Schlußbemerkungen

Das Ordnungsverhalten des antiferromagnetischen Potts Modells wurde auf dem SC-Gitter für  $q = 3, 4, 5$  und  $6$  Zustände pro Gitterplatz mit Monte Carlo Simulationen (MC) und mit Molekularfeldrechnungen (MFN) untersucht. Die Ergebnisse lassen sich zum in Abb. 4.8A gezeigten Phasendiagramm zusammenfassen:

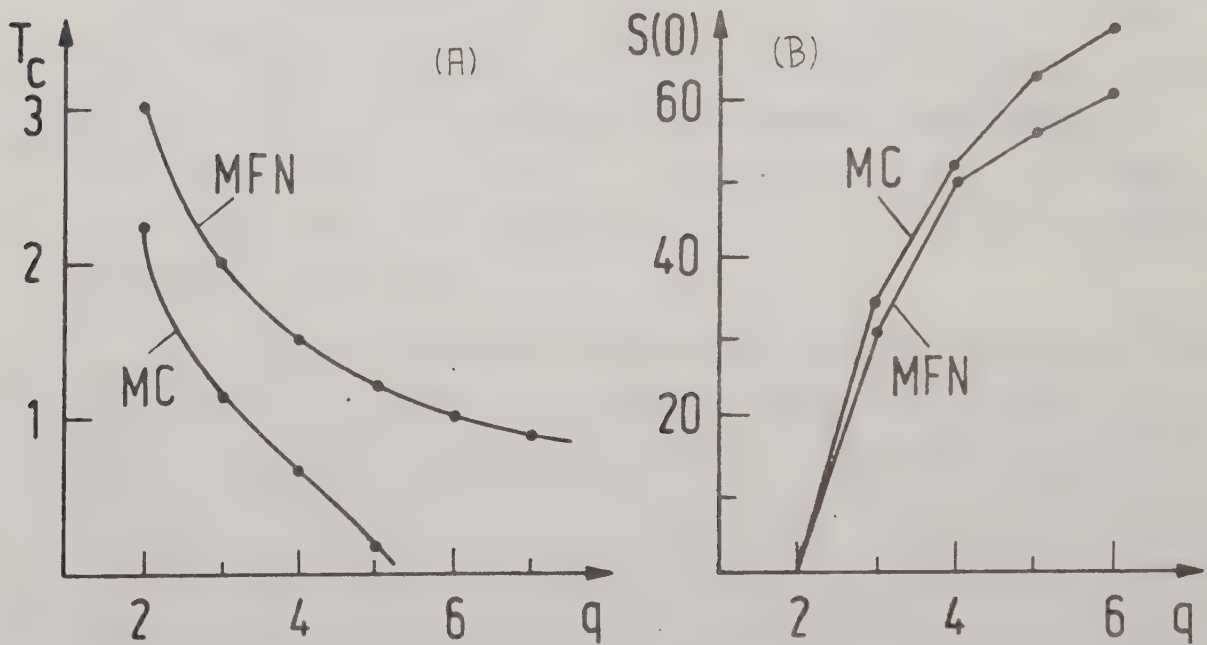


Abb. 4.8 (A) Übergangstemperaturen  $T_C$  (in Einheiten von  $|J|/k_B$ ).  
 (B) Nullpunktentropien pro Gitterplatz  $S(0)$  (in Prozent der Entropiedichte bei  $T = \infty$ ,  $-k_B \ln q$ ), aufgetragen gegen Zahl der Zustände pro Gitterplatz  $q$ . Die MC-Werte für  $S(0)$  wurden durch Temperaturintegration nach (3.9) bestimmt. Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wurden die MC- bzw. MFN-Resultate für diskrete  $q$  durch Kurven verbunden ("guide to the eye").

In Übereinstimmung mit allen bisher vorliegenden Resultaten (Wu 1982, 1984) sind alle auftretenden Phasenübergänge sowohl nach der MFN wie auch den MC-Simulationen kontinuierlich. Die langreichweitig geordneten Phasen bilden ein Schema aus zwei sich durchdringenden FCC Untergittern. Wie sich an den rapide sinkenden MC-Über-

gangstemperaturen zeigt, nehmen die langreichweitigen Ordnungstendenzen viel schneller ab, als dies nach der MFN zu erwarten wäre. Immerhin beschreibt die MFN das Ordnungsverhalten für  $q = 3$  und  $q = 4$  recht gut. Dies belegt ein Vergleich der MFN- und MC-Resultate für Ordnungstemperatur, Ordnungsparameter am Nullpunkt und die Nullpunktsentropiedichte aus Tabelle 4.2.

Bisher vermutete man aufgrund von MC-Rechnungen (Bañavar et al. 1980, 1982) und von Reihenentwicklungen für hohe Temperaturen (Yasamura und Oguchi 1984), daß das Modell nur für  $q \leq 4$  langreichweitig ordnet. Durch Berechnung einer Korrelationslänge aus neuen MC-Daten erhält man aber eindeutige Indizien, daß auch bei dem Modell mit fünf Zuständen pro Gitterplatz eine kontinuierliche Phasenumwandlung in eine langreichweitig geordnete Phase stattfindet. Diese Phasenumwandlung tritt bei  $q = 5$  bei sehr tiefen Temperaturen auf und fehlt bei  $q = 6$ .

Die langreichweitigen Ordnungstendenzen verschwinden beim antiferromagnetischen Potts Modell, weil es mit wachsendem  $q$  für das System immer einfacher wird, alle Paarenergien im Gitter zu minimieren. Durch diesen "Satiations-effekt" entstehen hohe Grundniveauentartungen (vgl. die Nullpunktsentropien in Abb. 4.8B) und langreichweitige Ordnung wird zur Absenkung der Gitterenergie immer weniger wichtig. Bei  $q = 6$  ist zur Minimierung der Gitterenergie schließlich überhaupt keine langreichweitige Ordnung mehr notwendig. Satiations-effekte behindern aber anscheinend die langreichweitigen Ordnungstendenzen weniger stark als der zu Satiation entgegengesetzte "Frustrationseffekt" (Toulouse 1977). Während das frustrierte antiferromagnetische Ising Modell auf dem Dreiecksgitter, bei dem die Entropie bei  $T = 0$  49% von der bei  $T = \infty$  beträgt, erst bei  $T = 0$  ordnet, wird beim Potts Modell auf dem SC-Gitter die geordnete Phase auch dann noch bei endlichen Temperaturen stabil, wenn die Nullpunktsentropie noch 64% des Wertes bei  $T = \infty$  beträgt ( $q = 5$ ).

In methodischer Hinsicht haben die hier vorgestellten MC-Rechnungen für das Potts Modell deutlich gezeigt, daß bei Modellen mit sehr schwach ausgebildeten Ordnungstendenzen die Analyse der MC-Daten über die Berechnung von Paarkorrelationsfunktionen sehr aufschlußreich ist:

1. Man kann an der Abstandsabhängigkeit der Korrelationsfunktion leicht erkennen, ob für das untersuchte Modell auf dem unendlichen Gitter eine langreichweitig geordnete Phase und damit ein Phasenübergang zu erwarten ist. Dies ist eine viel direktere Methode, als nach sich andeutenden Singularitäten oder Diskontinuitäten in thermodynamischen Funktionen zu suchen.
2. Die Korrelationsfunktion gibt Aufschluß über die räumliche Anordnung der ionischen Momente in geordneten Phasen. Dies ist insbesondere bei Modellen wichtig, bei denen man die Grundniveaueigenschaften lediglich näherungsweise, z.B. im Rahmen der Molekularfeldtheorie kennt.
3. Aus der Korrelationsfunktion kann eine Korrelationslänge  $\zeta$  als Funktion der Temperatur extrahiert werden. Durch Extrapolation von  $\zeta^{-1}(T) = \kappa(T)$  gegen Null läßt sich eine kontinuierliche Phasenumwandlung auch dann noch lokalisieren, wenn diese bei Temperaturen stattfindet, die mit MC-Simulationen nicht mehr direkt zugänglich sind.

Zukünftige Untersuchungen werden zeigen, ob aus dem Temperaturverhalten der mit MC-Methoden bestimmten Korrelationslänge zusätzliche Entscheidungsmerkmale zwischen kontinuierlichen Phasenübergängen und Phasenübergängen erster Ordnung gewonnen werden können. Da die reziproke Korrelationslänge im ersten Fall verschwindet, bei diskontinuierlichen Übergängen aber endlich bleibt, besteht die Hoffnung, daß anhand der Korrelationslänge präziser als mit der Suche nach Hysterese in den MC-Resultaten entschieden werden kann, ob ein Phasenübergang kontinuierlich oder nur schwach erster Ordnung ist.

## 5. KOPPLUNGEN VON BAHNMOMENTEN IM FESTKÖRPER: DAS VERALLGE- MEINERTE ORBITALE SUPERAUSTAUSCHMODELL

---

In vielen Verbindungen werden die Bahnentartungen von 3d-Ionen nicht völlig durch das Kristallfeld aufgehoben. Solche Bahnfreiheitsgrade benachbarter Ionen können im Festkörper durch verschiedene Mechanismen gekoppelt werden. Der wohl am häufigsten diskutierte Kopplungsmechanismus entsteht durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung über den Jahn-Teller-Effekt (Jahn und Teller 1937). Andere Mechanismen sind die Superaustauschwechselwirkung zwischen bahnentarteten magnetischen Ionen (Kugel und Chomsky 1982, Hoppe und Hirst 1983) oder die Coulombabstoßung zwischen den gerichteten Ladungsverteilungen solcher Ionen.

In diesem Kapitel werden Ordnungstendenzen untersucht, die durch solche Kopplungen zwischen Ionen mit kubischen Bahntripletts auf einem einfach kubischen (SC) Gitter entstehen. Die Modellsituation tritt beispielsweise in der Substanzklasse der kubischen Perowskite (z.B.  $\text{KCoF}_3$ ) auf, in denen bestimmte 3d-Ionensorten ( $3d^1$ ,  $3d^2$ ,  $3d^6$  und  $3d^7$ ) im oktahedrischen Kristallfeld eine dreifache Restbahnentartung behalten. Im Gegensatz zu den Zuständen des Potts Modells (Spinzustände oder abstrakte Auswahlmöglichkeiten) haben bei kubischen Bahntripletts die Zustände bestimmte räumliche Symmetrien. Es ist daher bequem, die drei Bahnzustände gemäß ihres Transformationsverhaltens zu bezeichnen. Kubische Bahntripletts spannen entweder den Darstellungsraum der  $\Gamma_4$ - oder der  $\Gamma_5$ -Darstellung der kubischen Punktgruppe auf. Basiszustände mit besonders einfachem Transformationsverhalten sind die sog. "Standard Basis Zustände" (Abragham und Bleaney 1970), die sich wie einfache Funktionen  $f(x,y,z)$  transformieren: im  $\Gamma_4$ -Fall wie die Funktion  $f_x = x$ ,  $f_y = y$  oder  $f_z = z$  und im  $\Gamma_5$ -Fall wie  $f_x = xyz/x$ ,  $f_y = xyz/y$  oder  $f_z = xyz/z$ . Offensichtlich sind bei beiden Tripletts die kartesischen Richtungen spezielle Symmetrierichtungen. Die Basiszustände können dementsprechend einheitlich mit  $|X\rangle$ ,  $|Y\rangle$  und  $|Z\rangle$  bezeichnet werden. Man kann sich diese Zustände  $|Q\rangle$  ( $Q = X, Y, Z$ ) der größeren Anschaulichkeit wegen als entlang der jeweiligen kartesischen Achse  $Q$  ausgestreckt denken.

Die einfachste Kopplung, die man sich zwischen solchen Bahnzuständen vorstellen kann, ist eine zum  $q = 3$  Potts Modell isomorphe NN-Kopplung. Diese Form ist von Nusser und Wagner (1979) als effektive Kopplung zwischen Bahnmomenten hergeleitet worden, die in Systemen mit dreifach bahnentarteten Ionen durch den Jahn-Teller Effekt entsteht. Der Jahn-Teller Effekt tritt bei Ionen mit Bahnfreiheitsgraden im Gitter auf, weil die elektronischen Zustände über das Kristallfeld an Gitterverzerrungen gekoppelt werden. Beim statischen Jahn-Teller Effekt kann beispielsweise die elektrostatische Energie eines Jahn-Teller Ions und seiner Ligandenkonfiguration durch eine spontane Verzerrung erniedrigt werden. Wenn sich aber im Gitter ein Ligandenkomplex verzerrt, so führt das wegen der elastischen Eigenschaften zu Verzerrungen der Ligandenkonfigurationen von anderen Jahn-Teller Ionen im Gitter. So entsteht eine kooperative Änderung der Ligandenfelder bei verschiedenen bahnentarteten Ionen, die man als effektive Kopplung zwischen den Bahnmomenten der Jahn-Teller Ionen auffassen kann. Für Systeme aus dreifach bahnentarteten Ionen in kubischer Umgebung erhalten Nusser und Wagner unter bestimmten Annahmen eine effektive semiklassische NN-Kopplung, die isomorph zum in 4.1 definierten 3-Zustands Potts Modell ist:

$$H = K \sum_{Q=X,Y,Z} \sum_{(i,i')} P_Q(i) P_Q(i') \quad . \quad (5.1)$$

Die erste Summe läuft über die drei Projektoren  $P_Q(i) = (|Q\rangle\langle Q|)_i$  auf die drei Bahnzustände  $|Q\rangle$  des Ions auf dem Platz  $i$  des SC-Gitters. Die zweite Summation erstreckt sich über alle NN-Plätze  $(i,i')$  und  $K$  ist eine Kopplungskonstante.

Ein anderer Mechanismus, der die Bahnfreiheitsgrade benachbarter magnetischer 3d-Ionen koppeln kann, ist die Superaustauschwechselwirkung (Kramers 1934; Kugel und Chomsky 1982; Hoppe und Hirst 1983; Hirst 1985). Mit Superaustausch bezeichnet man eine effektive Wechselwirkung zwischen magnetischen 3d-Ionen, die in isolierenden Verbindun-

gen durch nicht magnetische Ligandenionen getrennt sind. Durch den kovalenten Anteil der nicht rein ionischen chemischen Bindung von 3d-Ionen und Liganden kommen virtuelle Übergänge der d-Elektronen benachbarter magnetischer Ionen in die Ladungsverteilung gemeinsamer Liganden zustande. So entsteht eine effektive Wechselwirkung zwischen magnetischen Ionenpaaren. Sind die Bahnzustände der d-Elektronen entartet, dann gibt es bei den magnetischen Ionen verschieden relativ zu den Liganden ausgerichtete d-Ladungsverteilungen. Aus geometrischen Gründen sind virtuelle Übergänge aus auf den Liganden ausgestreckten Orbitalen besonders wahrscheinlich, und folglich wird die effektive Wechselwirkung zwischen magnetischen Ionen von ihren Bahnzuständen abhängig. Die mikroskopisch berechnete Superaustauschwechselwirkung (Hirst 1985) zwischen 3d-Ionen in oktahedrischer Umgebung in kubischen Perowskitverbindungen enthält allerdings nicht nur Bahnfreiheitsgrade, sondern auch Spinmomente. Wenn jedoch, wie bei bestimmten 3d-Ionen ( $3d^7$ ), die Spin- und Bahnordnungs-temperaturen weit auseinander liegen, lassen sich bei der Untersuchung der Ordnung der Bahnfreiheitsgrade die Spinmomente abseparieren (Hoppe 1981, Hoppe und Hirst 1983). Bei den für die Bahnordnung relevanten Temperaturen sind die Spinmomente bereits perfekt geordnet ("eingefroren"). Der Einfluß der Spinordnung auf die Bahnordnung kann daher mit einer effektiven Bahnkopplungskonstante behandelt werden. So entsteht das sog. "orbitale Superaustauschmodell" (Hoppe et al. 1983), das auch als OSX Modell bezeichnet wird und durch

$$H = K \sum_{(i,i')} P_b(i) P_b(i') \quad (5.2)$$

definiert ist. Summiert wird über alle NN-Paare von magnetischen Ionen, die in den betrachteten Perowskitstrukturen ein SC-Untergitter besetzen.  $P_b(i)$  ist wie in (5.1) ein Projektor auf einen Bahnzustand  $|b\rangle$  eines Ions am Platz  $i$ , und  $K$  ist wieder eine Kopplungskonstante. Die Zustände, auf die für jedes Ionenpaar  $(i,i')$  projiziert wird, werden beim OSX Modell implizit über den sog. "Bondrichtungsindex"  $b(i,i')$  bestimmt, der je nachdem, ob die Achse des Paares

entlang der x-, y- oder z-Richtung orientiert ist, die "Werte"  $x$ ,  $y$  und  $z$  zugewiesen bekommt.

Das OSX Modell ist semiklassisch und erinnert auf den ersten Blick sehr an das Potts Modell in der in (5.1) definierten Form. Beide Modelle sind aber nicht äquivalent, weil beim OSX Modell die Bahnzustände mit bestimmten Raumrichtungen verknüpft sind, entlang der die Zustände jeweils bevorzugt koppeln. Damit ein NN-Paar die Kopplungsenergie  $K$  beiträgt, müssen beim OSX Modell die Zustände auf beiden Plätzen nicht nur - wie beim Potts Modell - gleich sein, sondern zudem noch mit dem Bondrichtungsindex übereinstimmen. Für ein Paar, das entlang der z-Achse benachbart ist, verschwindet beispielsweise die Paarenergie für alle Paarzustände mit Ausnahme von  $|Z\rangle |Z\rangle$ . Diese Richtungsabhängigkeit in der Paarkopplung entsteht, weil für die Superaustauschwechselwirkung die Ausrichtung der Ladungsverteilung in den drei Bahnzuständen auf den in der Mitte der Paarachse befindlichen Liganden wichtig ist.

Solche Auswahlregeln, nach denen die Zustände der Ionen entlang bestimmter Paarachsen bevorzugt koppeln, können bei Modellen mit Spinzuständen (Potts Modell) nicht auftreten und sind typisch für Modelle, die Kopplungen von Bahnmomenten auf realistische Weise beschreiben sollen. Dies bestätigt sich, wenn man von den bisher diskutierten Kopplungen, die unter speziellen Modellannahmen abgeleitet worden sind, auf natürliche Art verallgemeinert und die allgemeinste von der Symmetrie erlaubte semiklassische NN-Kopplung zwischen Ionen mit kubischen Triplet-Zuständen auf einem SC-Gitter betrachtet. Diese Kopplung, die alle denkbaren semiklassischen NN-Kopplungen, die durch die verschiedenen angesprochenen Mechanismen zustandekommen können, beinhaltet, wird als "generalisierte orbitale Superaustauschkopplung" (GOSX Kopplung) bezeichnet (Hoppe und Hirst 1985c,d). Das GOSX Modell enthält sowohl das OSX als auch das Potts Modell in der in (5.1) definierten Form als Spezialfälle. Für alle Modellparameter - mit Ausnahme des Potts Falles - sind bei der GOSX Kopplung die Energien von Paarzuständen von der Ausrichtung der Paar-

achse abhängig. Am ausgeprägtesten sind diese Richtungsabhängigkeiten beim OSX Modell, bei dem jeder ionische Zustand nur zu NN-Ionen in eine kartesische Richtung koppelt. Hier sind folglich die stärksten Abweichungen im Ordnungsverhalten, im Vergleich zu dem im vorherigen Kapitel diskutierten Potts Modell mit drei Zuständen pro Gitterplatz zu erwarten.

Bei der Herleitung der GOSX Kopplung wird ausgenutzt, daß sich jede semiklassische Kopplung mit Projektoren auf Einionenzustände - hier also mit  $P_X$ ,  $P_Y$  und  $P_Z$  - darstellen läßt. Die drei  $P_Q$  sind aber nicht linear unabhängig, sondern bilden, weil ihre Summe  $P_X + P_Y + P_Z$  den Einheitsoperator  $1$  ergibt, einen reduziblen Satz von Basisoperatoren. Durch Ausreduktion unter der  $C_{4v}$ -Gruppe, der Symmetriegruppe eines Ions in einem NN-Paar, findet man, wenn man die Paarachse in z-Richtung legt  $(P_X - P_Y)$ ,  $(P_Z - 1/3)$  und  $1$  als bequemen Satz von irreduziblen Basisoperatoren. Die allgemeinste Kopplung zwischen einem Ionenpaar  $(i, i')$  mit der z-Achse als Paarachse ist daher, bis auf triviale additive Konstanten, durch

$$\begin{aligned}
 H(i, i') = & - \left( \frac{9}{8} \right) V_{\parallel} \left( P_Z(i) - 1/3 \right) \left( P_Z(i') - 1/3 \right) \\
 & - \frac{3}{8} V_{\perp} \left( P_X(i) - P_Y(i) \right) \left( P_X(i') - P_Y(i') \right)
 \end{aligned}
 \tag{5.3}$$

gegeben (Hirst in Hoppe und Hirst 1985d). Die Kopplung für Paare, bei denen die Paarachse entlang der x- oder y-Richtung liegt, ergibt sich durch zyklisches Vertauschen der Indizes X, Y und Z in (5.3).

Die numerischen Vorfaktoren in (5.3) sind eingeführt worden, damit die Kopplungskonstanten mit denen in einem zu (5.3) isomorphen Modell übereinstimmen, das von Höck und anderen (1978) zur Beschreibung von strukturellen Phasenübergängen verwendet wurde. Bei Höck et al. beziehen sich die drei kubischen Triplet-Zustände  $|X\rangle$ ,  $|Y\rangle$  und  $|Z\rangle$  nicht auf elektronische Zustände, sondern auf Verzerrungszustände eines quasi isolierten oktaedrischen Ionenkomple-

xes entlang der drei kartesischen Richtungen unter einer kubischen  $\Gamma_3$ -Mode. Solche Ionenkomplexe bilden z.B. die Ligan- den der 3d-Ionen in den kubischen Perowskitverbindungen. Unter geeigneten Annahmen kann man eine zu (5.3) äquivalente Kopplung zwischen den Verzerrungszuständen benachbarter Kom- plexe herleiten. Allerdings sind diese Zustände keine Basis für eine irreduzible Darstellung der kubischen Punktgruppe, sondern gehören zu  $\Gamma_1 + \Gamma_3$ . Das Grundniveau eines Ionen- komplexes ist daher nur zufällig dreifach entartet, und die Herleitung der Kopplung durch Symmetrieanalyse ist von der beim GOSX Modell verwendeten verschieden.

Obwohl Kopplungen nach dem GOSX Modell durch verschie- dene physikalische Mechanismen entstehen können, war ein direkter quantitativer Vergleich mit experimentellen Resul- taten bisher nicht möglich<sup>\*)</sup>. Trotz der noch fehlenden An- wendungsmöglichkeiten ist das GOSX Modell wegen seines all- gemeinen Charakters in schematischer Hinsicht und als ab- straktes Modell in der Theorie der Phasenübergänge interes- sant. Wie sich zeigen wird, verändern sich mit den Kopplungs- parametern  $V_{||}$  und  $V_{\perp}$  qualitativ die Grundzustandseigen- schaften. Da insbesondere bei bestimmten Parameterwerten starke Satiations-effekte auftreten, ist damit nicht nur ein

---

<sup>\*)</sup> In bezug auf strukturelle Phasenübergänge hat man bisher noch keine Substanz gefunden, die mit dem GOSX Modell in der Höckschen Form be- schrieben werden könnte. Im Zusammenhang mit Superaustausch bei ma- gentischen 3d-Ionen mit Bahntripletts ist zu beachten, daß für sol- che Ionen die Spin-Bahn Kopplung nicht vernachlässigt werden kann. Wie vorläufige Modellrechnungen zeigen (Hoppe und Hirst 1984), ver- ändern sich durch die Spin-Bahn Kopplung die Ordnungstendenzen der Bahnfreiheitsgrade sehr deutlich, obwohl die Spins weiterhin als "eingefroren" angesehen werden können. Dies hängt damit zusammen, daß die Bahnoperatoren in der Superaustauschkopplung elektrische Momente beschreiben, während im Spin-Bahn Term magnetische Bahnope- ratoren auftreten. Damit gibt es bei jedem 3d-Ion elektrische und magnetische Bahnmomente, die sich gegenseitig in ihrer Ausbildung behindern. Für einen Vergleich mit realen Substanzen ist daher die Lösung des Superaustauschmodells mit Spin-Bahn Kopplung notwendig. Dies ist ein sehr kompliziertes Problem, zu dessen Lösung die vor- liegenden Untersuchungen nur ein bescheidener erster Schritt sind.

reichhaltiges Spektrum von verschiedenen geordneten Phasen zu erwarten, sondern auch interessante Ordnungsphänomene, die wie beim AFPM durch kurzreichweitige Korrelationen bei tiefen Temperaturen entstehen.

Bisher ist das thermodynamische Verhalten des GOSX Modells allerdings nur für spezielle Parameterwerte im Rahmen der MFN untersucht worden (Höck et al. 1978). Im weiteren wird daher eine vollständigere Untersuchung der Eigenschaften dieses Modells vorgestellt.

In den neuen Untersuchungen werden alle verschiedenen Kopplungsparameterbereiche behandelt und allgemeinere Methoden verwendet als von Höck und Mitarbeitern: Neben exakten Lösungen werden Molekularfeldrechnungen und Monte Carlo Simulationen vorgestellt. Die exakten Resultate sind allerdings auf den Grundniveaueigenschaften beschränkt, beinhalten aber nichttriviale Resultate wie die exakte Berechnung von nicht verschwindenden Nullpunktsentropiedichten für spezielle Parameter. Die Suche nach der optimalen MFN-Lösung wird beim GOSX Modell in vielen Fällen dadurch erschwert, daß die günstigste räumliche Anordnung der ionischen Momente in den geordneten Phasen nicht offensichtlich ist. Durch Reduktion des MFN-Problems für das Gitter auf das einen elementaren Würfels, läßt sich aber - wie beim Potts Modell - eine vollständige und systematische Suche nach den optimalen Lösungen durchführen. Mit den quasi exakten Resultaten aus den Computersimulationen können schließlich die tatsächlichen Modelleigenschaften bestimmt und die Ergebnisse der MFN getestet werden. Die MFN-Rechnungen sind aber deswegen nicht redundant, sondern erleichtern die Interpretation der MC-Daten wesentlich.

## 5.1 Grundniveaueigenschaften und exakte Resultate

In diesem Abschnitt werden einige exakte Resultate für das Verhalten des GOSX Modells auf dem unendlich ausgedehnten einfach kubischen Gitter mit periodischen Rändern bei  $T = 0$  und im Limes infinitesimaler Temperatur  $T = 0^+$  hergeleitet.

Weil das GOSX Modell semiklassisch ist und keine Kopplungen über NN-Paare hinaus beinhaltet, kann man die Gesamtenergie jedes Gitterzustands dadurch angeben, daß man die Energiebeiträge aller elementaren Würfel im Gitter aufsummiert und das Resultat wegen Vierfachzählung aller NN-Paare durch vier teilt. Da die Gitterenergie genau dann minimiert ist, wenn jeder elementare Würfel den minimalen Energiebeitrag liefert, läßt sich die Gesamtheit aller Gittergrundzustände dadurch bestimmen, daß man alle Möglichkeiten findet, wie Würfelgrundzustände zu Gittergrundzuständen zusammengefügt werden können. Daher ist es wichtig, Zustände und Niveaus eines Würfels einfach angeben und klassifizieren zu können. Ausdrücke, mit denen sich die Energie eines Würfelzustands direkt angeben läßt, erhält man, wenn man Würfelzustände nicht mehr mit Produkten aus acht Einionenzuständen, sondern mit Besetzungszahlen von Bondzuständen, d.h. Zuständen von NN-Paaren, beschreibt. Auf diese Weise werden im nächsten Unterabschnitt mehrere alternative Ausdrücke für die Energie eines Elementarwürfels abgeleitet. Anschließend werden die Grundzustandseigenschaften des Würfels diskutiert, bevor in darauffolgenden Unterabschnitten Grundniveaueigenschaften von unendlichen Gittern behandelt werden.

### 5.1.1 Bondtypen, Bondregeln und das Grundniveau des elementaren Würfels

Für ein NN-Paar (Bond) gibt es neun verschiedene Paarzustände. Da symmetrieäquivalente Paarzustände den gleichen Beitrag zur Kopplungsenergie liefern, ist es zur Berechnung der Würfelenergie praktisch, die verschiedenen Bondzustände in Symmetrieklassen einzuteilen. Unter der  $D_{4h}$ -Symmetrie eines Paares fallen die neun Bondzustände in vier Klassen. Die Zustände jeder Klasse werden im weiteren jeweils als Bond eines "Typs" bezeichnet. Die vier "Typen"  $\tau$  ( $\tau = 2, 1, \alpha, \beta$ ) sind in Tabelle 5.1 definiert. Die Besetzungszahlen  $n_\tau$  der verschiedenen Bondtypen sind aber nicht linear unabhängig, sondern müssen auf jedem Elementarwürfel zwei Summenregeln genügen (Liebmann in Hoppe et al. 1983):

- 1) Auf dem elementaren Würfel gibt es zwölf NN-Paare. Da jeder angenommene Paarzustand zu irgendeinem Bondtyp gehört, gilt

$$12 = n_2 + n_1 + n_\alpha + n_\beta \quad . \quad (5.4)$$

- 2) Wenn man die acht Ionen im Würfel dadurch abzählt, daß man jedem Ion die Kante (d.h. den Bond) zuordnet, entlang der sein Bahnzustand ausgestreckt ist, gilt:

$$8 = 2n_2 + n_1 \quad . \quad (5.5)$$

Unter Ausnutzung der beiden Beziehungen (5.4) und (5.5) kann die Energie eines Würfels  $E_C$  mit verschiedenen Paaren von Bondtyp-Bevölkerungen ausgedrückt werden:

$$E_C = E_2 n_2 + E_\alpha n_\alpha \quad (5.6)$$

$$E_C = (E_2 + E_\alpha) n_2 - E_\alpha n_\beta \quad (5.7)$$

$$E_C = - (E_2/2) n_1 + E_\alpha n_\alpha \quad (5.8)$$

$$E_C = - (E_2 + E_\alpha) (n_1/2) - E_\alpha n_\beta \quad . \quad (5.9)$$

Tabelle 5.1 Bondtypen für ein Ionenpaar mit der z-Achse als Paarachse.

| Bondtyp  | Paarzustände                                                                         |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 2        | $ z\rangle  z\rangle$                                                                |
| 1        | $ z\rangle  x\rangle,  x\rangle  z\rangle,  z\rangle  y\rangle,  y\rangle  z\rangle$ |
| $\alpha$ | $ x\rangle  x\rangle,  y\rangle  y\rangle$                                           |
| $\beta$  | $ x\rangle  y\rangle,  y\rangle  x\rangle$                                           |

Hierbei bezeichnet

$$E_2 = - (9/8) \cdot V_{||} + (3/8) \cdot V_{\perp} \quad (5.11)$$

und

$$E_{\alpha} = - (3/4) \cdot V_{\perp} \quad (5.12)$$

In (5.7) bis (5.10) sind uninteressante konstante Terme weggelassen worden. Da sich die Ausdrücke für die Würfelenergie vereinfachen, wenn statt  $(V_{||}, V_{\perp})$  die in (5.11) und (5.12) definierten Linearkombinationen  $(E_{\alpha}, E_2)$  verwendet werden, ist es bequem, im weiteren  $(E_{\alpha}, E_2)$  als die eigentlichen Modellparameter aufzufassen.

Die Bestimmung von Würfelgrundzuständen wird mit den vier Gleichungen für  $E_C$  besonders einfach, wenn für gegebene Parameter immer die Schreibweise aus (5.7) bis (5.10) gewählt wird, in der die Koeffizienten der Besetzungszahlen  $n_{\tau}$  beide positiv sind oder in der einer der Koeffizienten positiv ist, während der andere verschwindet. Die Zustände zum Würfelgrundniveau lassen sich dann einfach dadurch finden, daß man alle Würfelzustände bildet, in denen die Besetzungszahlen von zwei oder einem Bondtyp verschwinden. Allerdings existieren solche Würfelzustände nicht immer. Die Fälle, in denen die Beschränkung auf das Würfelgrundniveau zu Auswahlregeln für die Zustände von NN-Paaren führt, werden im weiteren als Fälle mit "Bondregeln" bezeichnet.

Parameter, für die sich keine Bondregeln aufstellen lassen, findet man im Quadranten  $E_\alpha > 0$  und  $E_2 < 0$ . Hier sind die Koeffizienten von  $n_1$  und  $n_\alpha$  nach (5.8) positiv, aber Würfelzustände mit  $n_1 = n_\alpha = 0$  gibt es nicht. Minimiert man  $n_1$  und  $n_\alpha$  gemeinsam, dann findet man  $(n_1, n_\alpha) = (4, 0)$ ,  $(2, 2)$  und  $(0, 4)$ . Nach (5.9) charakterisiert die erste bzw. die dritte Kombination das Würfelgrundniveau, wenn  $E_2 + 2E_\alpha$  positiv bzw. negativ wird. Im Fall, daß  $E_2 + 2E_\alpha$  verschwindet, kann die Würfelenergie durch alle drei Kombinationen von  $(n_1, n_\alpha)$  minimiert werden.

Mit diesen Überlegungen lassen sich alle verschiedenen Würfelgrundniveaus in der Parameterebene bestimmen. Die  $E_\alpha$ - $E_2$  Ebene zerfällt dabei in zehn Regionen mit unterschiedlichen Grundniveaus. Diese Regionen sind entweder Sektoren oder Linien und sind in Tabelle 5.2 bzw. in Abb. 5.1 definiert. Die Sektoren werden mit 1 bis 5 durchnummeriert und die Linien über die angrenzenden Sektoren  $m$  und  $m'$  mit  $m/m'$  gekennzeichnet.

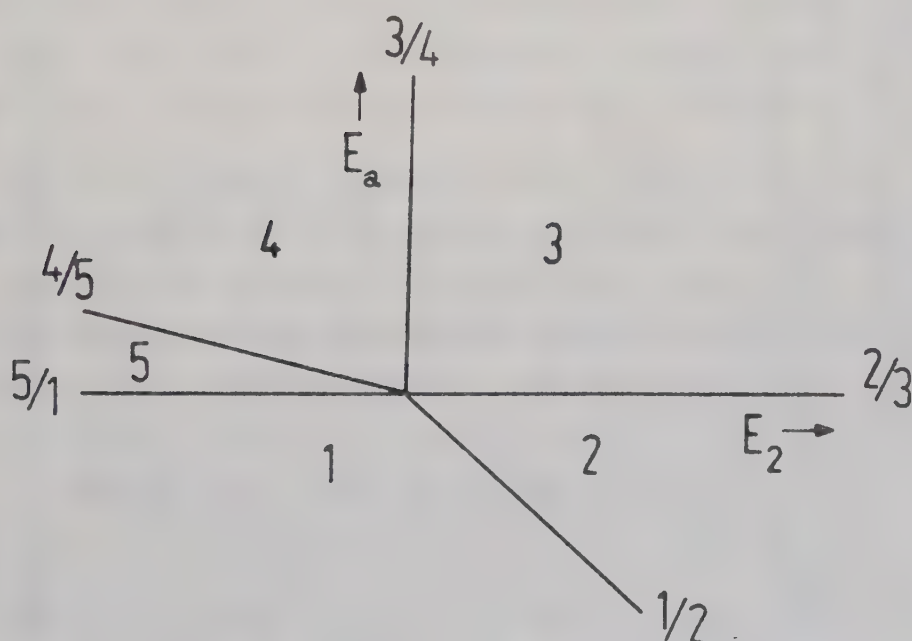


Abb. 5.1 Regionen im Parameterraum mit jeweils unterschiedlichen Grundniveaus. Die Regionen zerfallen in fünf Sektoren und fünf Linien.

Tabelle 5.2

Die Parameterbereiche der verschiedenen Regionen und die Eigenschaften der zugehörigen Grundniveaus des Elementarwürfels. Für jede Region wird der Parameterbereich, die das Grundniveau charakterisierenden Besetzungszahlen von Bondtypen, die Gesamtentartung des Grundniveaus und die Anzahl der Symmetrieklassen von Würfelgrundzuständen angegeben.

| Region | Parameterbereich                 | Bondtypen Besetzung                                                          | Entartung | Klassen |
|--------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|
| 1      | $E_\alpha < 0, E_2 < -E_\alpha$  | $n_1 = n_\beta = 0$                                                          | 1         | 3       |
| 1/2    | $E_\alpha < 0, E_2 = -E_\alpha$  | $n_\beta = 0$                                                                | 8         | 177     |
| 2      | $E_\alpha < 0, E_2 > -E_\alpha$  | $n_2 = n_\beta = 0$                                                          | 2         | 18      |
| 2/3    | $E_\alpha = 0, E_2 > 0$          | $n_2 = 0$                                                                    | 23        | 828     |
| 3      | $E_\alpha > 0, E_2 > 0$          | $n_2 = n_\alpha = 0$                                                         | 5         | 114     |
| 3/4    | $E_\alpha > 0, E_2 = 0$          | $n_\alpha = 0$                                                               | 10        | 234     |
| 4      | $E_\alpha > 0, E_2 > -2E_\alpha$ | $(n_1, n_\alpha) = (4, 0)$                                                   | 3         | 48      |
| 4/5    | $E_\alpha > 0, E_2 = -2E_\alpha$ | $(n_1, n_\alpha) = \begin{Bmatrix} (4, 0) \\ (2, 2) \\ (0, 4) \end{Bmatrix}$ | 7         | 126     |
| 5      | $E_\alpha > 0, E_2 < -2E_\alpha$ | $(n_1, n_\alpha) = (0, 4)$                                                   | 1         | 6       |
| 5/1    | $E_\alpha = 0, E_2 < 0$          | $n_1 = 0$                                                                    | 2         | 9       |

Durch Ausnutzen der kinematischen Beschränkungen (5.4) und (5.5), denen die Paarzustände in Elementarwürfeln unterworfen sind, erhält man nicht nur bequeme Schreibweisen für die Würfelenergie, sondern auch, wenn die Bondtypen Besetzungszahlen in (5.7) bis (5.10) auf das ganze Gitter bezogen werden, neue Definitionen des GOSX Modells. Diese Definitionen sind einfacher und übersichtlicher als die ursprüngliche aus (5.3), und die Parameterwerte, für die sich das GOSX Modell auf die zwei Spezialfälle, Potts und OSX Modell, reduziert, sind leicht zu erkennen. Für  $E_\alpha = E_2$  entsteht die in 5.1 definierte Form des Potts Modells mit drei Zuständen pro Gitterplatz. Die "ferro Variante" liegt im Sektor 1 ( $E_2 < 0$ ) und die "antiferro Variante" in Sektor 3 ( $E_2 > 0$ ). Für  $E_\alpha = 0$  (1/5 Linie und 2/3 Linie) wird aus dem GOSX Modell die OSX Kopplung.

Für eine vollständige Beschreibung der verschiedenen Grundniveaus ist es nicht notwendig, alle Würfelzustände mit jeweils minimaler Energie aufzulisten (die sich z.B. über Durchsuchen der  $3^8$ -Würfelzustände mit einem Computerprogramm leicht bestimmen lassen). Es genügt, die unter kubischer Symmetrie äquivalenten Zustände in Klassen zusammenzufassen und für jede Klasse einen repräsentativen Zustand anzugeben. Eine komplette Liste dieser repräsentativen Würfelzustände findet man in symbolischer Form in den Tabellen 5.3 und 5.4.

Um den Vergleich zu Höck et al. (1978) zu erleichtern, stimmt die Notation in den Tabellen soweit wie möglich mit der dort verwendeten überein. Die Sektoren von 1 bis 5 beziehen sich auf die gleichen Parameterregionen wie bei Höck und Mitarbeitern. Die Linienregionen 1/2 usw., die im weiteren sehr wichtig werden, sind von diesen Autoren allerdings nicht behandelt worden. Die Symmetrieklassen der Würfelzustände sind in der die Sektorregionen betreffenden Tabelle 5.3, genauso wie in Tabelle 1 von Höck et al. bezeichnet. Ausnahmen sind die von diesen Autoren aufgeführten Klassen Nr. 5 aus Region 3 und Nr. 3 aus Region 4, die sich nicht auf Grundzustände beziehen und deshalb in Tabelle 5.3 weggelassen worden sind. Für Parameter aus Linienregionen  $n/m$ , bestehen die Würfelgrundniveaus interessanterweise - mit Ausnahme von 1/5 -

Tabelle 5.3 Klassen von Grundzuständen des Elementarwürfels in den Sektorregionen des Parameterraums. Für jede Klasse ist die Ordnung sowie ein repräsentativer Zustand angegeben, wobei Plätze auf dem Würfel wie in Abb. 5.2 durchnummeriert sind.

| Region | Klasse | Ordnung | repräsentativer Zustand |   |   |   |   |   |   |   |
|--------|--------|---------|-------------------------|---|---|---|---|---|---|---|
|        |        |         | 1                       | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1      | 1      | 3       | x                       | x | x | x | x | x | x | x |
| 2      | 1      | 6       | x                       | y | x | y | x | y | x | y |
|        | 2      | 12      | x                       | y | x | y | z | z | z | z |
| 3      | 1      | 6       | x                       | y | x | y | y | x | y | x |
|        | 2      | 48      | x                       | y | x | y | y | x | z | x |
|        | 3      | 12      | x                       | y | x | z | z | x | y | x |
|        | 4      | 24      | x                       | z | x | y | z | x | y | x |
|        | 5      | 24      | x                       | z | y | z | y | x | z | x |
| 4      | 1      | 12      | z                       | y | y | x | y | x | z | y |
|        | 2      | 24      | z                       | y | z | x | y | x | z | y |
|        | 3      | 12      | z                       | x | z | x | z | y | z | y |
| 5      | 1      | 6       | y                       | y | y | y | x | x | x | x |

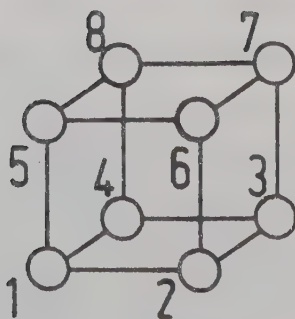


Abb. 5.2 Plätze im Elementarwürfel.

Tabelle 5.4 Zusätzliche Klassen von Würfelgrundzuständen in den Linienregionen der Parameterebene. Wie in Tabelle 5.3 wird für jede Klasse Ordnung und ein repräsentativer Zustand angegeben. Die Gesamtheit der Grundzustände in  $n/m$  setzt sich aus den Grundzuständen der Sektoren  $n$  und  $m$  zusammen, zu denen die hier aufgelisteten Klassen hinzukommen. Für  $1/5$  gibt es allerdings keine solchen zusätzlichen Klassen.

| Region | Klasse | Ordnung | repräsentativer Zustand |   |   |   |   |   |   |   |
|--------|--------|---------|-------------------------|---|---|---|---|---|---|---|
|        |        |         | 1                       | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 1/2    | 1      | 48      | x                       | x | x | y | z | x | x | y |
|        | 2      | 48      | x                       | x | x | y | z | z | z | z |
|        | 3      | 24      | x                       | x | y | y | z | z | y | y |
|        | 4      | 24      | x                       | x | x | x | x | z | z | x |
|        | 5      | 12      | x                       | x | x | x | z | z | z | z |
| 2/3    | 1      | 48      | x                       | y | x | y | x | y | x | z |
|        | 2      | 48      | x                       | y | x | y | x | y | z | z |
|        | 3      | 48      | x                       | y | x | y | x | y | z | z |
|        | 4      | 24      | x                       | y | x | y | x | z | x | z |
|        | 5      | 48      | x                       | y | x | y | x | z | y | x |
|        | 6      | 48      | x                       | y | x | y | x | z | y | z |
|        | 7      | 48      | x                       | y | x | y | x | z | z | x |
|        | 8      | 48      | x                       | y | x | y | x | z | z | z |
|        | 9      | 48      | x                       | y | x | y | y | x | z | z |
|        | 10     | 48      | x                       | y | x | y | y | z | z | z |
|        | 11     | 48      | x                       | y | x | z | x | y | z | y |
|        | 12     | 24      | x                       | y | x | z | x | z | x | y |
|        | 13     | 48      | x                       | y | x | z | x | z | y | x |
|        | 14     | 48      | x                       | y | x | z | x | z | y | y |
|        | 15     | 48      | x                       | y | x | z | z | x | y | y |
|        | 16     | 24      | x                       | y | x | z | z | z | x | y |
| 3/4    | 1      | 48      | x                       | x | y | z | z | y | x | y |
|        | 2      | 24      | x                       | x | y | z | z | y | z | y |
| 4/5    | 1      | 24      | x                       | x | x | z | x | y | y | z |
|        | 2      | 24      | x                       | x | x | z | y | y | y | z |
|        | 3      | 24      | x                       | x | x | z | z | y | y | z |

nicht nur aus den Grundzuständen aus  $n$  und  $m$ , sondern es gibt noch weitere Grundzustände. Die Symmetrieklassen dieser zusätzlichen Zustände können Tabelle 5.4 entnommen werden. Im folgenden wird z.B. die erste Klasse für Region 2, die in Tabelle 5.3 aufgeführt ist, abkürzend mit  $1(2)$  bezeichnet, und für die Klassen für Linienregionen aus Tabelle 5.4 wird eine analoge Bezeichnungsweise gewählt, z.B.  $1(1/2)$  usw.

Nachdem hiermit die verschiedenen Grundniveaus eines elementaren Würfels in den einzelnen Parameterregionen vorliegen, kann man daran gehen, die eigentlich interessierenden Grundniveaus des Gitters durch Kombination von Würfelgrundzuständen zu bestimmen.

#### 5.1.2 Exakte Resultate für das Gitter

In diesem Abschnitt werden Parameterregionen behandelt, für die man das Grundniveauproblem für das GOSX Modell auf großen und insbesondere auf unendlich ausgedehnten Gittern aus  $L \times L \times L = N$  Ionen bei periodischen Randbedingungen vollständig lösen kann. Dabei ist es in einigen Fällen hilfreich,  $L$  als gerade anzunehmen.

Die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der Grundniveaueigenschaften besteht darin, abzuzählen und zu klassifizieren, wie Würfel in ihren verschiedenen Grundzuständen aneinander passen. Dies ist sicherlich einfach, wenn das Grundniveau des Würfels nicht hoch entartet ist, wie z.B. in Sektor 1. Überraschenderweise lassen sich vollständige Lösungen auch in Sektor 4 finden, wo die Grundzustandsentartung im Würfel 48-fach ist. Diese geometrischen und kombinatorischen Überlegungen werden für zwei Regionen durch Tieftemperaturreihenentwicklungen ergänzt.

##### 5.1.2.1 Die perfekt geordneten Gittergrundniveaus von Sektor 1 und Sektor 5

In diesen beiden Regionen sind die Gittergrundzustände von besonders einfacher Struktur, weil die Würfelgrundzustände in beiden Sektoren nur jeweils eine Klasse bilden. Repräsentative Zustände für 1(1) und 1(5) sind in 5.3 abgebildet. Offensichtlich ist diesen Regionen ein Gittergrundzustand bereits durch Angabe des Zustands eines Würfels

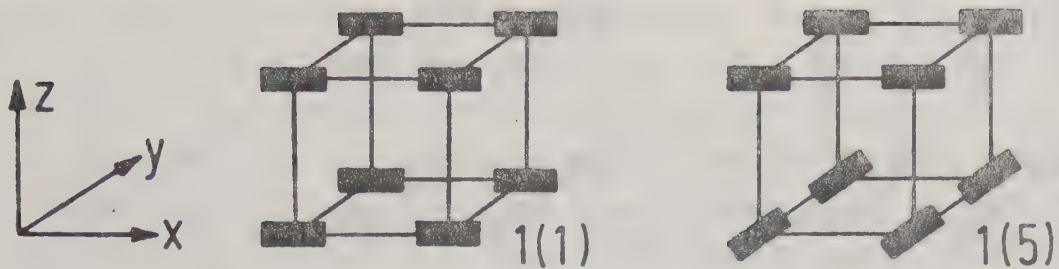


Abb. 5.3 Repräsentative Grundzustände aus 1(1) und 1(5) . Die verschiedenen Einionenzustände  $|x\rangle$ ,  $|y\rangle$  und  $|z\rangle$  sind entsprechend ihrer formalen Orientierung durch entlang der kartesischen Achsen gerichtete Balken dargestellt.

völlig bestimmt und die Grundniveauentartung im Gitter entspricht folglich der Ordnung der beiden Klassen 1(1) und 1(5) . Für Sektor 1 sind die Gittergrundzustände einfach ferro (F) geordnet, die Bahnzustände aller Ionen sind parallel orientiert, während in Sektor 5 die Gittergrundzustände alternierend F-geordnet sind. Hier wechseln sich beispielsweise perfekt im Zustand  $|X\rangle$  oder  $|Y\rangle$  geordnete x-y-Koordinatenebenen entlang der z-Achse ab.

#### 5.1.2.2 Zwei Regionen mit eindimensionaler Unordnung bei $T = 0$ : Sektor 2 und die 1/5 Linie

Auf der 1/5 Linie, auf der sich das GOSX Modell auf das "ferro" OSX Modell reduziert, besteht das Würfelgrundniveau aus beiden in 5.3 abgebildeten Klassen. Da an jeden 1(5)-Würfel an zwei gegenüberliegenden Flächen (in der Abbildung oben und unten) 1(1)-Würfel angesetzt werden können, bilden die Gittergrundzustände eine "planare F-Struktur", die aus jeder beliebigen Stapelfolge von perfekt im Zustand  $|X\rangle$  bzw.  $|Y\rangle$  ferro geordneten x-y-Ebenen entlang der z-Achse

und allen symmetrieäquivalenten Anordnungen besteht. Die Zustände aus dieser Struktur sind also i.a. entlang einer kartesischen Richtung ungeordnet. Spezialfälle sind die alternierende und die einfache F-Struktur aus Abschn. 5.1.2.1. Da in der planaren F-Struktur jede Koordinatenebene mit  $N/3$ -Plätzen zwei mögliche Polarisierungen hat und geeignet polarisierte Koordinatenebenen entlang jeder kartesischen Richtung gestapelt werden können, beträgt die Gesamtentartung auf der 5/1-Linie im Gitter mit  $N$  Ionen  $3 \times 2^{N^{1/3}}$ . Damit verschwindet die Nullpunktsentropiedichte für  $N \rightarrow \infty$  wie  $N^{-2/3}$ .

Die gleiche eindimensionale Unordnung wie auf der 5/1-Linie tritt im Grundniveau des antiferromagnetischen Ising Modells auf dem FCC Gitter auf: hier können bei  $T = 0$  ebenfalls auf zwei verschiedenen Weisen perfekt geordnete  $\{1,0,0\}$ -Ebenen in beliebiger Reihenfolge aufeinander gestapelt werden (Danielian 1964). Durch Entwickeln der freien Energie konnten Mackenzie und Young (1981) aber beweisen, daß infinitesimale Temperaturen ( $T = 0^+$ ) bereits ausreichen, um die eindimensionale Unordnung aufzuheben und eine perfekt in allen drei Raumrichtungen geordnete Struktur zu stabilisieren. Mit einer analogen Entwicklung, die in Anhang B durchgeführt ist, kann dies auch für das GOSX Modell mit Parametern von der 5/1-Linie gezeigt werden. Bei  $T = 0^+$  verschwindet die eindimensionale Unordnung, und die einfache F-Struktur wird stabilisiert. Diese Struktur ist auf der 1/5-Linie bei tiefen Temperaturen deshalb stabil, weil aus den einfachen F-Zuständen die meisten Elementaranregungen in tiefliegenden Niveaus möglich sind. Der Entropiegewinn aus solchen Anregungen stabilisiert bereits bei  $T = 0^+$  die einfache F-Ordnung gegenüber allen anderen planaren F-Strukturen.

Die zweite Parameterregion, in der das Grundniveau des GOSX Modells in einer Raumrichtung ungeordnet bleibt, ist der Sektor 2. Wie in 5/1 gibt es zwei Klassen von Würfelgrundzuständen (Abb. 5.4) und immer nur eine Würfelfläche, an der Zustände aus 1(2) und 2(2) aneinander passen.

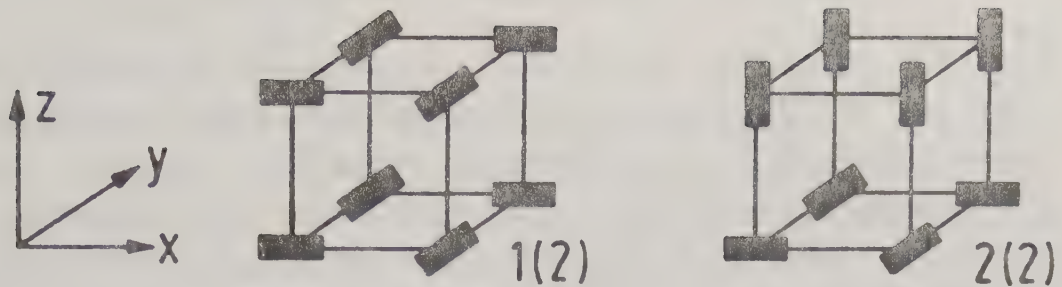


Abb. 5.4 Repräsentative Zustände für die beiden Klassen von Grundzuständen des Elementarwürfels in Sektor 2. Ein Balken parallel zur x-Achse symbolisiert den Einionenzustand  $|x\rangle$  usw.

In Abb. 5.4 ist dies die Ober- oder Unterseite von  $1(2)$ - und die Unterseite von  $2(2)$ -Würfeln. An alle anderen Würfel-seiten lassen sich nur Würfelzustände aus der gleichen Klasse ansetzen. Der Zustand eines Würfels legt im Grundniveau des Gitters demnach stets die Klasse der Würfelzustände in einer ganzen Schicht fest. Da an  $2(2)$ -Würfeln zudem an fünf Seiten nur  $2(2)$ -Würfel passen, muß auf jede Schicht aus  $2(2)$ -Würfeln eine weitere aus relativ zur ersten Schicht invertierten  $2(2)$ -Würfeln folgen. Der allgemeinste, mögliche Gitterzustand im Grundniveau besteht demnach aus einfachen Schichten von  $1(2)$ -Würfeln und Doppelschichten von  $2(2)$ -Würfeln in beliebiger Stapelfolge entlang einer der drei kubischen Achsen. Über Tieftemperaturentwicklungen (Anhang B) kann wie für die 5/1-Linie gezeigt werden, daß die eindimensionale Unordnung im Grundniveau bei  $T = 0^+$  verschwindet. In Abhängigkeit von den Modellparametern werden zwei einfache Stapelfolgen stabilisiert: Für  $-2E_\alpha \leq E_2$  ist eine " $2_2$ -Lösung" stabil, die aus Grundzuständen entsteht, die nur aus  $2(2)$ -Würfeln aufgebaut sind. Andernfalls geht die bei  $T = 0^+$  stabile Phase aus den Gittergrundzuständen hervor, die nur aus  $1(2)$ -Würfeln bestehen (" $2_1$ -Lösung").

### 5.1.2.3 Zwei Regionen mit endlicher Nullpunktsentropiedichte für $N = \infty$ : Sektor 4 und Linie 4/5

Für Parameter aus Sektor 4 besteht das Würfelgrundniveau aus 48 Zuständen, die sich in drei Klassen aufteilen lassen (Abb. 5.5). Die Zustände aus allen drei Klassen sind miteinander kombinierbar, und damit sind auf den ersten Blick keine einfachen Vorschriften zu erwarten, wie die Gesamtheit der Gittergrundzustände zu konstruieren wäre. Solche einfachen Vorschriften lassen sich aber trotzdem angeben und dazu ist es von Vorteil, die Zustände der beiden Klassen 1(4) und 2(4) zu einer größeren Mannigfaltigkeit zusammenzufassen, die im weiteren mit  $(FI)_1$  bezeichnet wird. Der Vorteil, mit  $(FI)_1$  anstatt mit 1(4) und 2(4) separat zu arbeiten, besteht darin, daß sich mit  $(FI)_1$  die 36 Zustände der beiden Klassen auf einfache Weise über "freie Ionen" beschreiben lassen. Ein Ion wird dann als "frei" bezeichnet, wenn es im Würfel jeden der drei Basiszustände  $|X\rangle$ ,  $|Y\rangle$  und  $|Z\rangle$  annehmen kann, ohne daß das Grundniveau verlassen wird. Einen Zustand aus  $(FI)$  erhält man, wenn freie Ionen an gegenüberliegende Ecken des Würfels gesetzt und den verbleibenden Ionen feste Zustände nach Abb. 5.5 zugewiesen werden.

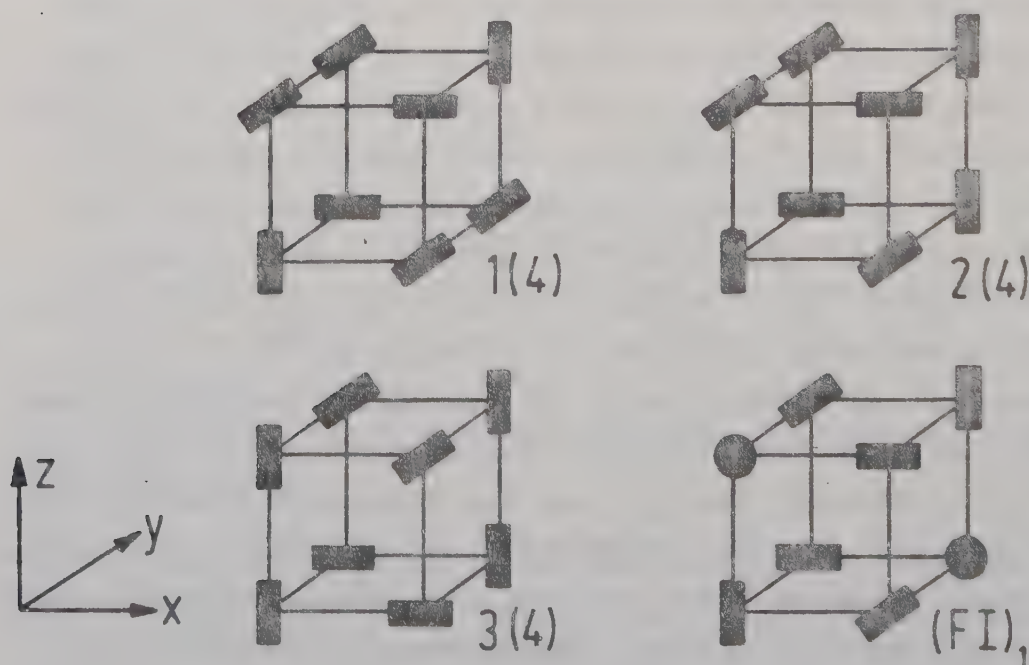


Abb. 5.5 Würfelgrundzustände in Sektor 4. Für jede der drei Klassen 1(4), 2(4) und 3(4) ist ein repräsentativer Zustand abgebildet. Außerdem ist die "freie Ionenstruktur Nr. 1"  $(FI)_1$  gezeigt, die sich aus den Zuständen von 1(4) und 2(4) zusammensetzt. Ein "freies Ion" wird durch einen Kreis gekennzeichnet.

den. Die festen Zustände sind jeweils auf das benachbarte "freie Ion" orientiert. Jeder der vier isomorphen Anordnungen der freien Ionen (ein Würfel hat vier Diagonalen) umfaßt neun Würfelzustände. Diese  $4 \times 9 = 36$  Zustände sind alle verschieden und bilden genau die beiden Klassen  $1(4)$  und  $2(4)$ . Da sich umgekehrt jeder dieser 36 Zustände nur aus einer bestimmten Anordnung der freien Ionen im Würfel generieren läßt, können für jeden Zustand aus  $1(4)$  und  $2(4)$  die Plätze der freien Ionen eindeutig angegeben werden. Da diese Plätze in jedem  $(FI)_1$ -Würfel an den Endpunkten einer Würfeldiagonalen liegen, hat jede Würfelseite ein freies Ion. Sein Platz in der Seite ist eindeutig durch die Orientierung der Zustände der Ionen auf den drei nicht freien Plätzen der Würfelfläche festgelegt. Nach Abb. 5.5 liegt dem "freien Ion" ein Ion gegenüber, dessen Zustand aus der Würfelseite herauszeigt, und die beiden Ionen, deren Zustände in dieser Würfelfläche liegen, sind seine Nachbarn.

Wenn nun zwei Würfelzustände aus  $(FI)_1$  aneinander passen, dann sitzt das "freie Ion" damit in beiden Würfelzuständen in der gemeinsamen Würfelseite am gleichen Platz. Weil zwei  $(FI)_1$ -Würfel aber umgekehrt nur dann zusammenpassen können, wenn in einer gemeinsamen Würfelseite in beiden Würfelzuständen die Basiszustände der drei nicht freien Plätze identisch sind, ist das Zusammenfallen der beiden freien Plätze eine notwendige Paßbedingung.

Wenn man sich bei der Beschreibung der Grundzustände des Gitters zunächst nur auf die Grundzustände beschränkt, die ausschließlich aus Würfelzuständen der Mannigfaltigkeit  $(FI)_1$  bestehen, dann führt die obige Paßbedingung und die Anordnung der freien Plätze in jedem Würfel dazu, daß diese Gittergrundzustände eine Überstruktur besitzen. Wie man die  $(FI)_1$ -Würfel auch zusammenfügt, die freien Ionenplätze besetzen stets eines von vier möglichen mittenzentrierten (BCC) Untergittern mit jeweils  $N/4$  Gitterpunkten. Jede beliebige Kombination von Einionenzuständen an diesen freien Plätzen ergibt einen Zustand aus dem Grundniveau des Gitters. So entstehen  $4 \times 3^{N/4}$  Grundzustände, zu denen aber noch die Gittergrundzustände hinzukommen, die Würfel der bisher

vernachlässigte Klasse 3(4) enthalten. Die Anzahl dieser Zustände wird aber dadurch eingeschränkt, daß im Grundniveau des Gitters Würfelzustände aus Klasse 3(4) nicht isoliert auftreten können. An zwei gegenüberliegenden Seiten jedes 3(4)-Würfels (in Abb. 5.5 die Ober- und die Unterseite) passen nämlich nur ähnliche Würfel aus der gleichen Klasse. Deshalb können 3(4)-Würfel immer nur als Bestandteil ganzer 3(4)-Spalten auftreten, d.h. als Bestandteil einer sich durch das ganze Gitter entlang einer kubischen Achse ziehenden Linie aus  $L$  3(4)-Würfeln. An jede 3(4)-Spalte lassen sich zwar  $(FI)_1$ -Würfel ansetzen, aber durch eine 3(4)-Spalte gehen  $L$  freie Ionenplätze verloren, weil in jeder gemeinsamen Würfelseite von 3(4)- und  $(FI)_1$ -Zustand das Ion am freien Platz einen festen Basiszustand annehmen muß. Daher haben Gittergrundzustände mit 3(4)-Würfeln im Vergleich zu ausschließlich aus  $(FI)_1$ -Würfeln zusammengesetzten Zuständen ein geringeres statistisches Gewicht und damit eine geringe Wahrscheinlichkeit, im Grundniveau angenommen zu werden. Mit zunehmender Ausdehnung des Gitters gehen immer mehr freie Plätze durch eine 3(4)-Spalte verloren und wie in Anhang C streng bewiesen ist, werden Zustände mit 3(4)-Würfeln im thermodynamischen Limes ( $L \rightarrow \infty$ ) bei  $T = 0$  nicht mehr mit endlicher Wahrscheinlichkeit angenommen. Dies bedeutet, daß man das unendlich ausgedehnte Gitter im Grundniveau mit Wahrscheinlichkeit 1 in einen der  $4 \times 3^{N/4}$  nur aus  $(FI)_1$ -Würfeln aufgebauten Zuständen findet. Jeder dieser Zustände ist langreichweitig geordnet, denn, da die festen Zustände an gegenüberliegenden Würfelplätzen jeweils gleich sind (Abb. 5.5), entstehen drei BCC Untergitter, die jeweils in einem der drei Bahnzustände perfekt ferro geordnet sind. Die Nullpunktsentropie pro Gitterplatz beträgt in Sektor 4

$$S(0) = k_B (1/4) \ln 3 \quad . \quad (5.13)$$

Mit ähnlichen Methoden lassen sich auch exakte Resultate für das Grundniveau für Region 4/5 ableiten, die zwar nicht mehr auf eine vollständige Lösung führen, aber

immerhin noch eine sehr gute untere Schranke für die Nullpunktsentropie ergeben. Der Elementarwürfel hat auf der 4/5-Linie 126 Grundzustände. Diese 126 Zustände setzen sich folgendermaßen zusammen:

- 1) Aus den Grundzuständen der Region 4 , also aus  $(FI)_1$  und 3(4) ;
- 2) aus den Grundzuständen von Region 5 , also aus der in 5.3 abgebildeten Klasse 1(5) und
- 3) aus 72 zusätzlichen Zuständen, die sich in drei Klassen (1(4/5), 2(4/5) und 3(4/5)) à 24 Zustände gruppieren lassen, für die Stellvertreter in 5.6 abgebildet sind. Es ist wieder praktisch diese 72 Zustände zu einer größeren Mannigfaltigkeit zusammenzufassen, deren Zustände über die acht isomorphen Formen der in Abb. 5.6 definierten "freien Ionenstruktur"  $(FI)_2$  mit jeweils neun Würfelzuständen generiert werden können.

Nun muß untersucht werden, wie die verschiedenen Würfelzustände zu Gitterzuständen zusammengefügt werden können. Betrachtet man zunächst nur die 72 Zustände aus  $(FI)_2$  , dann stellt man - wie bei der  $(FI)_1$ -Struktur - fest, daß benachbarte Würfel nur dann zusammenpassen, wenn die Plätze der freien Ionen in der gemeinsamen Würfelseite zusammenfallen. In Gitterzuständen, die ausschließlich aus  $(FI)_2$ -Würfeln bestehen, besetzen demnach die freien Ionen, genau wie im  $(FI)_1$ -Fall, eines von vier möglichen BCC Untergittern mit  $N/4$  Plätzen. Da für einen Elementarwürfel im Gitter, bei fester Verteilung der freien Ionen, zwei isomorphe Anordnungen der nicht freien Zustände möglich sind (Abb. 5.6), gibt es  $2 \times 4 \times 3^{N/4}$  nur aus  $(FI)_2$ -Würfeln bestehende Grundzustände.

Das Grundniveau des Gitters setzt sich aber nicht nur aus reinen  $(FI)_2$ -Zuständen zusammen, sondern umfaßt auch alle Zustände, die durch Kombinationen von  $(FI)_1$ -,  $(FI)_2$ -,

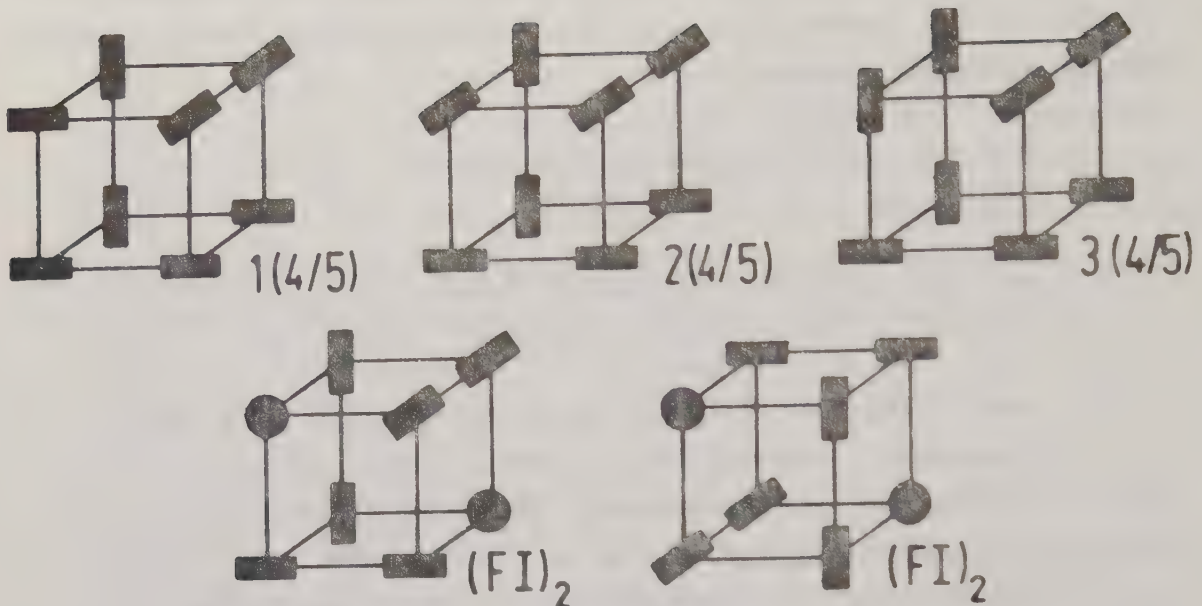


Abb. 5.6 Zustände des Würfelgrundniveaus auf der 4/5-Linie, die nicht in den angrenzenden Sektoren 4 und 5 auftreten und nach Tabelle 5.4 drei Klassen bilden. Abgebildet ist ein Zustand für jede Klasse und zwei isomorphe Zustände aus der freien Ionenstruktur  $(FI)_2$ , die alle 72 Zustände aus den drei Klassen  $1(4/5)$ ,  $2(4/5)$ ,  $3(4/5)$  umfaßt. Die freien Plätze sind in jedem dieser 72 Zustände daran zu erkennen, daß sie nicht zu einem der drei "2"-Bonds im Elementarwürfel gehören. Wie bei  $(FI)_1$  sitzen die freien Ionen immer an gegenüberliegenden Würfecken. Die freien Ionen sind in der Abbildung mit einem Kreis dargestellt.

3(4)- und 1(5)-Würfeln gebildet werden können. Als erstes stellt man fest, daß 3(4)-Würfel auch auf der 4/5-Linie nur als Teil einer ganzen Spalte auftreten können. Das Gleiche gilt auch für die 1(5)-Würfel, die ebenfalls - wie die aus Klasse 3(4) - an zwei gegenüberliegenden Würfelseiten nur unter sich kombinierbar sind. Folglich ist ein 1(5)-Würfel im Gitter ebenfalls nur als Bestandteil einer ganzen 1(5)-Spalte ohne freie Ionenplätze möglich. Daher treten Gitterzustände mit 1(5)- und/oder 3(4)-Würfeln bei  $T = 0$  im unendlich ausgedehnten Gitter nach dem Beweis aus Anhang C nicht mehr auf, und die tatsächlich bei  $T = 0$  realisierten Grundzustände sind diejenigen, die nur aus Domänen von

(FI)<sub>1</sub>- und (FI)<sub>2</sub>-Würfeln bestehen. Zur vollständigen Beschreibung der Grundniveaueigenschaften müssen lediglich noch die möglichen Domänenwände untersucht werden.

Versucht man zwei Würfel, der eine in einem (FI)<sub>1</sub>- und der andere in einem (FI)<sub>2</sub>-Zustand, zusammenzusetzen, dann ist dies nur möglich, wenn in der gemeinsamen Würfel­fläche die Plätze der freien Ionen nächste Nachbarn sind. Daher müssen die freien Ionen in der Domänenwand feste Zustände annehmen, und ihr statistisches Gewicht geht verloren (Abb. 5.7). Damit ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Zuständen mit Domänen, relativ zu den reinen (FI)<sub>1</sub>- bzw. (FI)<sub>2</sub>-Gitterzuständen, gering. Daher sind die im thermodynamischen Limes auf der 4/5-Linie realisierten Grundzustände in guter Näherung ausschließlich aus (FI)<sub>1</sub>- oder nur aus (FI)<sub>2</sub>-Würfeln aufgebaut. Das Grundniveau ist langreichweitig geordnet und der Sektor 4-Wert für die Nullpunktsentropiedichte  $S(0) = k_B (1/4) \ln 3$  ist - wie Monte Carlo Rechnungen bestätigen - eine sehr gute untere Schranke. Da sich aber endliche (FI)<sub>2</sub>-Domänen in reine (FI)<sub>1</sub>-Zustände legen lassen und umgekehrt, ohne daß sich dadurch die Gitterenergie erhöht, treten Gitterzustände, die sowohl aus (FI)<sub>1</sub>- wie aus (FI)<sub>2</sub>-Würfeln bestehen, bei  $T = 0$  mit einer geringen aber endlichen Wahrscheinlichkeit auf. Die exakte Nullpunktsentropiedichte liegt daher etwas höher, und die kurzreichweitigen Korrelationen verschwinden bei  $T = 0$  nicht mehr vollständig wie z.B. in Sektor 4.

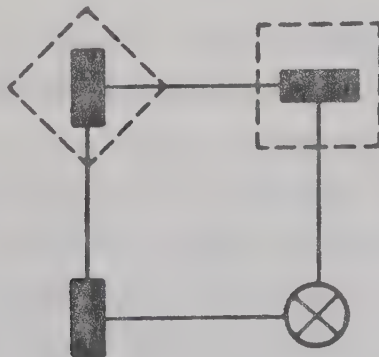


Abb. 5.7 Der Zustand einer gemeinsamen Fläche eines (FI)<sub>1</sub>- oder (FI)<sub>2</sub>-Würfels in der x-z-Koordinatenebene. Der Platz des freien Ions im (FI)<sub>1</sub>-Würfel ist durch eine Raute, der entsprechende Platz im (FI)<sub>2</sub>-Würfel durch ein Quadrat gekennzeichnet. ⊗ deutet den Bahnzustand  $|y\rangle$  an, der senkrecht zur x-z-Ebene polarisiert ist. Man sieht, daß die freien Ionenplätze in beiden Würfeln mit festen Zuständen belegt werden müssen, damit die Würfel aneinander passen.

In den verbleibenden vier Regionen der Parameterebene ( $1/2$ ,  $3$ ,  $3/4$  und  $2/3$ ) konnten keine auch nur annähernd vollständigen Lösungen für die Grundniveaueigenschaften des Modells gefunden werden. Die Idee, Klassen von Würfelzuständen zur "freien Ionenstrukturen" zusammenzufassen, ist zwar weiterhin naheliegend, ermöglicht aber keine exakte Behandlung nach den oben diskutierten Methoden. Formal besteht die Schwierigkeit darin, daß sich mit verschiedenen Strukturen Würfelzustände wiederholt erzeugen lassen. Wegen dieser Redundanz ist die Zuordnung von Würfelzuständen zu bestimmten "freien Ionenstrukturen" nicht mehr eindeutig möglich.

In diesen Schwierigkeiten kommt zum Ausdruck, daß in diesen Parameterregionen die kurzreichweitigen Korrelationen auch bei  $T = 0$  nicht verschwinden. In solchen Fällen ist bisher die vollständige Lösung des Grundniveauproblems - durch exakte Berechnung der Nullpunktsentropie und der Paarkorrelationsfunktion bei  $T = 0$  - nur für zweidimensionale Modelle gelungen. Ein Beispiel ist das bereits angesprochene antiferromagnetische Ising Modell auf dem Dreiecksgitter (Wannier 1950, Stephenson 1964).

#### 5.1.3 Grundniveaueigenschaften auf der $2/3$ -Linie: Satiationseffekte beim antiferro OSX Modell

Vergleicht man die Anzahl der Würfelgrundzustände in den Parameterregionen, für die keine vollständige Lösung für die  $T = 0$  Eigenschaften des Gitters existieren, so zeigt sich, daß auf der  $2/3$ -Linie (antiferro OSX Modell) besonders interessante Phänomene zu erwarten sind. Hier gehört jeder Vielionenzustand, der keine Bonds vom Typ 2 enthält, zum Grundniveau. Damit sind 828 der 6561 Würfelzustände Grundzustände, und das ist nach Tabelle 5.2 bei weitem der größte Anteil, den man in der Parameterebene findet. Die hohe Entartung kommt wie beim AFPM durch Satiationseffekte zustande. Da bei einem " $2_2$ "-Bond beide NN-Ionen im entlang der Paarachse orientierten

Bahnzustand sein müssen, kann die Paarenergie für 2/3-Parameter mit acht der neun Paarzustände minimiert werden. Damit gibt es auf der 2/3-Linie, die stärksten Satiationsseffekte, die in einem Modell mit drei Zuständen pro Gitterplatz möglich sind. Zum Vergleich: beim  $q = 3$  AFPM ist der Anteil der angeregten Paarzustände dreimal so hoch.

Da die Untersuchung des Potts Modells in Kapitel 4 gezeigt hat, daß sich die Auswirkung der Satiation auf die langreichweitigen Ordnungstendenzen im Gitter mit dem Verhältnis der Entropien bei  $T = 0$  und  $T = \infty$  in Verbindung bringen lassen, werden im folgenden strenge untere und obere Grenzen auf die Nullpunktsentropiedichte  $S(0)$  für den antiferro OSX Fall hergeleitet.

Um die Nullpunktsentropiedichte des unendlich ausgedehnten Gitters  $S(0)$  nach oben abzuschätzen, kann man die Nullpunktsentropie des isolierten Würfels mit acht Plätzen verwenden

$$S(0) \leq k_B (1/8) \ln 828 = \ln 2.3161 = 0.8399 .$$

Dies ist eine obere Grenze für  $S(0)$ , weil man außer acht gelassen hat, daß die Würfelgrundzustände im Gitter zusammenpassen müssen.

Eine strenge untere Grenze kann man herleiten, wenn man statt Nebenbedingungen zu vernachlässigen, überstrenge Kriterien für Gittergrundzustände aufstellt, die aber einfacher zu überprüfen sind als die tatsächlich geltenden. Eine sehr gute untere Grenze für  $S(0)$  bekommt man, wenn man sich daran erinnert, daß auf der 2/3-Linie alle Gittergrundzustände als Ensemble von nicht miteinander "wechselwirkenden" Ketten aufgefaßt werden können: Im Grundniveau sind die Zustände der einzelnen Ionen so eingeschränkt, daß keine Typ "2"-Bonds zwischen benachbarten Ketten möglich sind. Dies läßt sich dadurch erreichen, daß man in jeder Kette nur zwei Zustände erlaubt und bei NN-Ketten verschiedene Zustände mit Orientierung senkrecht zur Kettenrichtung vorschreibt. Bei Ketten

in z-Richtung z.B., ist also in jeder Kette nur jeweils einer der "transversalen" Zustände  $|X\rangle$  oder  $|Y\rangle$  zugelassen. Der "longitudinale" Zustand  $|Z\rangle$  darf zwar in jeder Kette angenommen werden, allerdings nicht von zwei aufeinander folgenden Ionen, da auf diese Weise einer der im Grundniveau verbotenen "2"-Bonds entstehen würden. Diese Vorschriften sind aber strenger als notwendig, denn jedes Ion, dessen NN-Ionen in benachbarten Ketten im longitudinalen Zustand sind, kann beide transversale Zustände annehmen.

Um den Entropiebeitrag der betrachteten Klassen von Gittergrundzuständen zu berechnen, genügt es, die Nullpunktsentropie einer einzelnen Kette zu bestimmen, denn nach der obigen Konstruktionsvorschrift für Gittergrundzustände können die in einer Kette zugelassenen Zustände unabhängig von den Zuständen in den Nachbarketten angenommen werden. Die Entropie einer Kette läßt sich über eine Rekursionsbeziehung angeben (Liebmann in Hoppe et al. 1983).

Die in einer Kette mit  $L$  Plätzen nach den obigen Vorschriften zugelassenen  $N_L$  Zustände zerfallen in die  $N_{\perp}^L$  Zustände, die mit einem Ion im transversalen Einionenzustand enden und in die  $N_z^L$  Zustände, die mit einem Ion im longitudinalen Zustand aufhören. Da auf ein Ion im longitudinalen Zustand nur ein Ion im transversalen Zustand folgen darf, während an ein Ion im transversalen Zustand beide in der Kette erlaubten Zustände angefügt werden können, ist die Gesamtzahl der in einer Kette mit  $L + 1$  Ionen zugelassenen Zustände  $N_{L+1}$  bereits durch  $N_{\perp}^L$  und  $N_z^L$  bestimmt. Es lassen sich die folgenden Rekursionsbeziehungen aufstellen:

$$N_z^{L+1} = N_{\perp}^L \quad \text{und} \quad N_{\perp}^{L+1} = N_z^L + N_{\perp}^L$$

und damit

$$N_{L+1} = N_{\perp}^{L+1} + N_z^{L+1} = 2N_{\perp}^L + N_z^L \quad . \quad (5.14)$$

In der Kette mit  $L + 2$  Plätzen läßt sich schließlich wegen

$$N_{\perp}^{L+2} = N_{\perp}^{L+1} + N_z^{L+1} = N_{L+1}$$

und

$$N_z^{L+2} = N_{\perp}^{L+1} = N_{\perp}^L + N_z^L = N_L$$

$N_{L+2}$  durch

$$N_{L+2} = N_{L+1} + N_L \quad (5.15)$$

berechnen. Da jede Kette mit zwei Zuständen angefangen werden kann und in einer Kette aus zwei Ionen nach (5.14) drei Zustände erlaubt sind ( $N_1 = 2$ ,  $N_2 = 3$ ), ist (5.15) die Definitionsgleichung für die wohlbekannte Fibonacci Reihe, die sich asymptotisch wie

$$\lim_{L \rightarrow \infty} N_L \propto \left( (1 + \sqrt{5})/2 \right)^L$$

verhält (Percus 1971). Folglich ist die Nullpunktsentropiedichte für eine unendlich lange Kette

$$\begin{aligned} S(0)^K &= \lim_{L \rightarrow \infty} (1/L) \ln N_L = \ln \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \\ &= 0.4812 , \end{aligned}$$

und dies ist die gesuchte strenge untere Grenze auf die Nullpunktsentropiedichte des unendlich ausgedehnten Gitters.

Außer mit strengen oberen und unteren Schranken, kann  $S(0)$  auf der 2/3-Linie auch näherungsweise mit einer Methode abgeschätzt werden, die von Pauling (1935) zur Untersuchung von Eis Modellen eingeführt wurde. Paulings Näherung bezieht sich auf die Bedingungen, die ein Zustand erfüllen muß, damit er zum Grundniveau gehört. Auf der 2/3-Linie ist

ein Gitterzustand genau dann ein Grundzustand, wenn alle Paarzustände nicht vom Typ "2" sind. Führt man also eine Wahrscheinlichkeitsverteilung ein, in der alle Grundzustände die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen, dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Zustand zum Grundniveau gehört, dadurch gegeben, daß alle Paarzustände gleichzeitig die obige Bedingung erfüllen. In der Pauling Näherung werden nun die Bedingungen als statistisch unabhängig betrachtet. Die Wahrscheinlichkeit, daß im Gitter alle Bedingungen zugleich erfüllt sind, wird durch die Wahrscheinlichkeit ersetzt, daß einzelne Bedingungen für sich erfüllt sind. Die einfachste Variante der Pauling Näherung besteht darin, die Gesamtzahl der Grundzustände im Gitter über die Wahrscheinlichkeit abzuschätzen, daß die neun Zustände eines NN-Paares keinen Typ "2"-Bond bilden. Da aber jedes Ion im Gitter zu sechs NN-Paaren gehört, ist diese Abschätzung, die alle NN-Paare als unkorreliert voraussetzt, sicherlich nicht optimal. Die Pauling Abschätzung läßt sich verbessern, wenn man die Wahrscheinlichkeit verwendet, daß ein beliebiger Würfel im Gitter für sich im Grundzustand ist. Falls man die Würfel im Gitter in einem BCC Schema anordnet, wird jedes NN-Paar im Gitter genau einmal berücksichtigt. Um das Gitter mit  $N$  Ionen abzudecken, werden  $N/4$  Würfel benötigt. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Würfel im Grundniveau ist, beträgt  $828/6561$ . In der Pauling Näherung ist dann die Wahrscheinlichkeit, daß einer der  $3^N$  Gitterzustände zum Grundniveau gehört,  $3^N (828/6561)^{N/4}$ , und dies entspricht einer Nullpunktsentropiedichte

$$\begin{aligned} S(0) &\hat{=} (1/N) \ln \left( 3^N (828/6561)^{N/4} \right) \\ &= 0.5811 \quad . \end{aligned}$$

Der Vergleich zwischen Pauling Abschätzung und exakten oder fast exakten Resultaten für Eis Modelle mit hohen Grundniveauentartungen (Nagle 1966, Lieb 1967) zeigt, daß die Pauling Näherung sehr gute Abschätzungen liefert. Daher sollte der obige Wert eine gute Näherung für  $S(0)$  auf der 2/3-Linie darstellen.

Nach dieser Abschätzung beträgt die Entropie am Nullpunkt noch 53% des Wertes bei unendlichen Temperaturen und liegt wesentlich höher als beim antiferromagnetischen Potts Modell mit drei Einstellmöglichkeiten (hier behält die Entropie bei  $T = 0$  35% des  $T = \infty$  Wertes). Außerdem sind auf der 2/3-Linie ebenfalls im Unterschied zum Potts Modell keine Klassen von langreichweitig geordneten Grundzuständen mit hohem statistischem Gewicht zu finden, mit denen die nicht verschwindende Nullpunktsentropiedichte auf unendlichen Gittern erklärt werden könnte. Beim erwähnten Potts Modell ist z.B. die Klasse der in zwei Untergittern geordneten Zustände des Gittergrundniveaus in Molekularfeldnäherung für über 90% der Entropie bei  $T = 0$  verantwortlich. Die größte Klasse von geordneten Grundzuständen, die sich auf der 2/3-Linie angeben läßt, ist die isomorphe Zwei-Untergitter Struktur, aber deren Beitrag erklärt hier lediglich 60% von  $S(0)$ . Obwohl diese Überlegungen keinen strengen Beweis darstellen, scheint damit ziemlich sicher zu sein, daß das GOSX Modell auf der 2/3-Linie keine Phasenumwandlung und keine langreichweitige Ordnung zeigt. Die im Abschnitt 5.3 vorgestellten Computersimulationen werden diese Schlußfolgerung bestätigen.

In den anderen drei Parameterregionen, für die ebenfalls keine vollständige Lösung des Grundniveauproblems für das GOSX Modell möglich war, ist man bei der Untersuchung der Modelleigenschaften bei  $T = 0$  auf die Molekularfeldnäherung angewiesen. Wie sich mit Computersimulationen aber zeigen läßt, ist die MFN-Beschreibung des Tieftemperaturverhaltens in allen drei Fällen gut gerechtfertigt. Mit den Monte Carlo und den Molekularfeldresultaten für das GOSX Modell beschäftigt sich der nächste Abschnitt.

## 5.2 Die thermodynamischen Eigenschaften des GOSX Modells

Nach der Diskussion von Grundniveaueigenschaften wird in diesem Abschnitt das Verhalten des GOSX Modells bei endlicher Temperatur untersucht. Dabei wird die gleiche Vorgehensweise verwendet, die sich bereits beim antiferromagnetischen Potts Modell bewährt hat. Zuerst verschafft man sich einen Überblick und bestimmt mögliche geordnete Phasen und Phasenübergänge im Rahmen der Molekularfeldnäherung (MFN). Dann wird das Phasendiagramm mit Monte Carlo Simulationen (MC) aufgestellt. So kann überprüft werden, ob die in MFN gefundenen Phasen auch tatsächlich stabil werden. Allerdings ist die MFN im Falle des GOSX Modells aussagekräftiger als beim Potts Modell, denn in den fünf der zehn Parameterregionen, in denen das GOSX Modell nach den Untersuchungen von Abschnitt 5.1 bei  $T = 0$  perfekt langreichweitig ordnet, wird die MFN nämlich bei tiefen Temperaturen exakt<sup>\*)</sup>. Beim antiferromagnetischen Potts Modell gilt dies lediglich im hier nicht näher untersuchten Ising Fall. Wenn die MFN für  $T \rightarrow 0$  die exakten Modelleigenschaften beschreibt, dann treten die von der MFN vorhergesagten Phasen tatsächlich auf. Lediglich in der Ordnung der zugehörigen Phasenübergänge sind noch qualitative Abweichungen möglich (vgl. Abschn. 4.2.1, S. 46), was mit Monte Carlo Rechnungen getestet werden kann. Unerlässlich sind die Vergleiche der MFN-Resultate mit Computerexperimenten wieder in den Modellfällen, in denen auch bei  $T=0$  die in MFN vernachlässigten Korrelationen wichtig sind und die folglich nicht perfekt langreichweitig ordnen.

Obwohl die MFN das einfachste Verfahren ist, mit dem man das Ordnungsverhalten eines Modells untersuchen kann, ist

---

<sup>\*)</sup> Diese Aussage (Brout 1965) gilt für alle semiklassischen Modelle, die nicht auf eindimensionalen Gittern definiert sind und deren Grundniveaus perfekt langreichweitig geordnet sind. Bei diesen Modellen verschwinden tatsächlich, wie in MFN bei allen Temperaturen angenommen, die Korrelationen für  $T \rightarrow 0$ . Wenn kollektive Anregungen (z.B. Spinwellen) wie in den hier diskutierten Modellen fehlen, dann sind zudem die Korrekturen zu den  $T = 0$  Erwartungswerten bei tiefen Temperaturen wie in MFN exponentiell klein, und die Näherung wird im Tieftemperatur Limes tatsächlich exakt.

die korrekte Durchführung der Molekularfeldnäherung beim GOSX Modell i.a. nicht mehr so einfach wie z.B. beim Potts Modell, bei dem man sich am Ordnungsverhalten des antiferromagnetischen Ising Modells orientieren konnte. Daher werden im nächsten Unterabschnitt zunächst Lösungsverfahren für die MFN diskutiert, bevor das Phasendiagramm berechnet und den Ergebnissen aus den Computersimulationen gegenübergestellt wird.

#### 5.2.1 Die Molekularfeldmethode: Untergitterschemata und Würfelloösungen

In den MFN werden die Bahnzustände  $|Q\rangle$  der einzelnen Ionen  $(i)$  auf statistisch unabhängige Weise besetzt. Die im Rahmen dieses Ansatzes optimalen Besetzungswahrscheinlichkeiten  $\bar{P}_Q(i)$ , die den Gleichgewichtswahrscheinlichkeiten am nächsten kommen, können durch Minimierung der freien Energie berechnet werden (vgl. Kap. 4). Eine stabile MFN-Lösung ist dann der Satz von  $\bar{P}_Q(i)$ , der nach gleichzeitiger unabhängiger Variation der Besetzungswahrscheinlichkeiten auf allen  $N$  Gitterplätzen die absolut niedrigste freie Energie ergibt. Da die gleichzeitige Minimierung bezüglich aller Besetzungswahrscheinlichkeiten praktisch nicht durchführbar ist, nimmt man üblicherweise an, daß sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten - wie bereits beim Potts Modell angesprochen - im Gitter gemäß eines regelmäßigen Untergitterschemas wiederholen, d.h. man geht davon aus, daß das Modell in bestimmter einfacher Weise langreichweitig ordnet. In solchen Untergitterstrukturen sind die  $\bar{P}_Q(i)$  für alle Ionen durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten einiger weniger repräsentativer Ionen festgelegt. Beim antiferromagnetischen Potts Modell beispielsweise sind alle  $\bar{P}_Q(i)$  durch die Werte auf jeweils einem Platz in beiden FCC Untergittern bestimmt. Um nicht von mehr oder weniger willkürlichen Annahmen abhängig zu sein, muß man zunächst untersuchen, welche Untergitterschemata überhaupt ein absolutes Minimum

der freien Energie zulassen. Die geeigneten Untergitterstrukturen lassen sich beim GOSX Modell tatsächlich bestimmen. Die im folgenden vorgestellte Methode ist nicht nur auf dieses Modell beschränkt, sondern kann auf jedes Modell auf dem SC-Gitter angewendet werden, bei dem nur Kopplungen zu NN-Ionen zugelassen sind, vorausgesetzt, daß die Einionenoperatoren im Kopplungs Hamiltonoperator invariant unter Spiegelung an  $\{1,0,0\}$ -Ebenen sind<sup>\*)</sup>.

Wie im perfekt geordneten Grundniveau eines semiklassischen Modells gibt es im Rahmen der MFN keinerlei Korrelationen zwischen verschiedenen Ionen. Dementsprechend kann die freie Energie einer beliebigen MFN-Lösung im N-Ionengitter bei periodischen Randbedingungen - wie die Gitterenergie eines semiklassischen Modells - durch die Beiträge aller N Elementarwürfel ausgedrückt werden:

$$F_{\text{Gitter}} = \sum_j \frac{1}{4} U_W(j) - \frac{1}{8} T S_W(j) \quad . \quad (5.16)$$

Hier bezeichnen  $U_W(j)$  und  $S_W(j)$  den Beitrag des Würfels  $j$  zur inneren Energie und zur Entropie des Gitters. Die Vorfaktoren kompensieren, daß jedes NN-Paar bei vier und jedes Ion bei acht Würfeln mitgezählt wird. Die Asymmetrie in den Koeffizienten läßt sich dadurch beseitigen, daß man periodische Würfel betrachtet, d.h. Würfel mit periodischen Randbedingungen, die wie für das N-Ionengitter definiert sind. Ersetzt man die freien Ränder jedes Würfels durch periodische, so verdoppelt dies die Energie und aus (5.16) wird

$$F_{\text{Gitter}} = \frac{1}{8} \sum_j F_{\text{PW}}(j) \quad , \quad (5.17)$$

wobei  $F_{\text{PW}}(j) = U_{\text{PW}}(j) - T S_{\text{PW}}(j)$  die freie Energie des Würfels  $j$  bezeichnet. Aus jeder Lösung, die  $F_{\text{PW}}(j)$  auf einem Würfel minimiert, kann eine Lösung für das gesamte

---

<sup>\*)</sup> Damit gilt die Argumentation insbesondere für das Potts Modell auf dem SC-Gitter.

Gitter erzeugt werden, in der jeder Würfel denselben minimalen Beitrag zu  $F_{\text{Gitter}}$  liefert, indem die Besetzungswahrscheinlichkeiten der acht Ionen des Ausgangswürfels entlang jeder Koordinatenachse auf jedem zweiten Ion wiederholt werden. Damit ist gezeigt, daß in einer stabilen MFN-Lösung für das Gitter jeder periodische Elementarwürfel für sich die minimale freie Energie  $F_{\text{PW}}$  annimmt.

Aus der obigen Überlegung folgt weiter, daß für alle Modelle, die den eingangs genannten Voraussetzungen genügen, das Molekularfeldproblem für das Gitter auf das für einen elementaren Würfel mit periodischen Rändern reduzierbar ist. Insbesondere ist die minimale freie Energie des Gitters pro Ion mit dem entsprechend normierten Minimum von  $F_{\text{PW}}$  identisch. Außerdem zeigt das obige Argument, daß die minimale freie Energie auf dem Gitter immer in einem Schema aus acht Untergittern erreicht werden kann. Die Untergitter sind wie das chemische Gitter einfach kubisch, besitzen aber die doppelte Gitterkonstante. Diese Struktur beinhaltet aber i.a. nicht alle möglichen MFN-Gitterlösungen zur niedrigst möglichen freien Energie. Die Gesamtheit der stabilen Gitterlösungen gewinnt man vielmehr, wieder in Analogie zum Grundniveauprobblem semiklassischer Modelle, durch Bilden aller möglichen Kombinationen von Würfellösungen zu minimalen  $F_{\text{PW}}$ . Dabei können - wie sich im weiteren zeigen wird - Lösungen mit längerer oder entlang einer Raumrichtung fehlender Periodizität entstehen. Daher ist die übliche Einschränkung auf periodische Untergitterstrukturen bei der Suche nach den stabilen MFN-Lösung nicht immer streng gerechtfertigt.

Die Hauptaufgabe im weiteren wird darin bestehen, die Lösungen zu minimaler freier Energie für den periodischen 8-Ionenwürfel in den verschiedenen Parameterregionen zu bestimmen.

Wenn man die Kopplungsenergie des GOSX Modells wie in (5.7) schreibt, dann ist die freie Energie des periodischen Elementarwürfels pro Ion in MFN

$$\begin{aligned}
 F_{PW}/8 = & [(E_2 - E_\alpha)/4] \sum_{(i,i')} \bar{P}_b(i) \bar{P}_b(i') \\
 & + (E_\alpha/4) \sum_{(i,i')} \sum_{Q=X,Y,Z} \bar{P}_Q(i) \bar{P}_Q(i') \\
 & + (1/8) k_B T \sum_{i=1} \sum_{Q=Y,X,Z} \bar{P}_Q(i) \ln \bar{P}_Q(i) \quad . \quad (5.18)
 \end{aligned}$$

Hier erstreckt sich die  $(i,i')$ -Summation über alle NN-Ionen im Würfel, und  $b(i,i')$  ist der in Zusammenhang mit dem OSX Modell eingeführte Bondrichtungsindex, der je nachdem entlang welcher kartesischen Richtung die Achse des Ionenpaares  $(i,i')$  orientiert ist, x, y oder z zugewiesen bekommt. Von den 24 Besetzungswahrscheinlichkeiten sind wegen der Normiertheit der drei  $\bar{P}_Q(i)$  auf jedem Würfelplatz 16 unabhängig.

Die Hauptschwierigkeit bei der Suche nach den stabilen Würfellösungen besteht nicht so sehr darin,  $F_{PW}$  zu minimieren, was numerisch z.B. mit dem Newton Verfahren trotz der 16 Variablen leicht möglich ist, sondern darin, sicherzustellen, daß man bei gegebenen äußeren Parametern tatsächlich auch ein absolutes Minimum von  $F_{PW}$  gefunden hat. Die Möglichkeit, dies numerisch zu verifizieren, scheidet aus, da der 16-dimensionale Variablenraum von  $F_{PW}$  nicht durch Berechnung der Funktionswerte auf einem dichten Punktnetz hinreichend genau durchsucht werden kann.

Um mit größtmöglicher Sicherheit auszuschließen, daß man bei der numerischen Minimierung nur lokal stabile Lösungen findet, wird eine Suchstrategie verwendet, die darauf beruht, daß man bei tiefen Temperaturen das MFN-Problem auf dem Würfel durch analytische Entwicklungen lösen kann.

### 5.2.2 Würfellösungen bei tiefen Temperaturen

Um die Werte der  $\bar{P}_Q(i)$  zu bestimmen, die  $F_{PW}$  minimieren, müssen die Nullstellen der partiellen Ableitungen von  $F_{PW}$  nach den 16 unabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeiten gesucht werden. Die so entstehenden 16 nichtlinearen gekoppelten Bestimmungsgleichungen für die  $\bar{P}_Q(i)$  sind in Anhang D explizit angegeben. Diese Gleichungen lassen sich bei tiefen Temperaturen analytisch lösen, weil die Besetzungswahrscheinlichkeiten um geeignete  $T = 0$  Werte  $P_Q^O(i)$  entwickelt werden können.

Diese  $P_Q^O(i)$  sind in den Parameterregionen, in denen das unendlich ausgedehnte Gitter perfekt langreichweitig geordnet ist, naheliegenderweise durch die Wahrscheinlichkeiten gegeben, bei  $T = 0$  die Bahnzustände  $|Q\rangle$  auf den Plätzen eines Elementarwürfels im Gitter anzutreffen. In vier dieser Regionen (1, 2, 5 und 1/5) sind folglich die in Frage kommenden Sätze der  $P_Q^O(i)$  durch die in Tabelle 5.3 aufgelisteten Grundzustände von Elementarwürfeln bestimmt. In Sektor 4 und auf der 4/5-Linie bestehen die Grundniveaus des Gitters aus den entweder nur aus  $(FI)_1$ - oder nur aus  $(FI)_2$ -Würfeln aufgebauten Gitterzuständen. In diesen "freien Ionenstrukturen" (siehe Abschn. 5.1.2.3) sind die Ionen nicht auf allen Würfelplätzen mit Wahrscheinlichkeit 1 in einem bestimmten Bahnzustand, sondern bei den beiden "freien" Ionen sind alle drei Basiszustände gleichwahrscheinlich:

$$P_X^O = P_Y^O = P_Z^O = 1/3 .$$

Wenn die verschiedenen Sätze von Nullpunktswahrscheinlichkeiten in die 16 gekoppelten Gleichungen für die  $\bar{P}_Q(i)$  eingesetzt werden, läßt sich das Gleichungssystem bei kleinen Temperaturen durch einmaliges Iterieren lösen (siehe Anhang D). Auf diesem Wege erhält man Entwicklungen für die  $\bar{P}_Q(i)$  um die  $P_Q^O(i)$ . Setzt man diese Reihen in  $F_{PW}$  ein, so entstehen entsprechende Entwicklungen für die freie Energie. Als illustratives Beispiel für solche Rechnungen sind in Anhang D die Entwicklungen für Sektor 1 um Würfelzustände aus der Klasse 1(1) im Detail ausgeführt. Der Entwicklungsparameter im Beispiel ist  $\exp(E_2 + 2E_\alpha)/k_B T$ .

Durch analoge Entwicklungen kann man in den Parameterregionen, in denen es symmetrieverchiedene Würfelgrundzustände gibt (z.B. Sektor 2) entscheiden, wie die  $\bar{P}_Q(i)$  in den stabilen MFN-Lösungen auf dem Elementarwürfel angeordnet sind. Auf diese Weise läßt sich für Parameter aus Sektor 2, die mit Entwicklungen der exakten freien Energie für das Gitter bestimmte Phasengrenze (siehe Anhang B) zwischen der  $2_1$ - und der  $2_2$ -Phase auch im Rahmen der MFN reproduzieren: Für  $-2E_\alpha < E_2$  ist die aus 2(2)-Zuständen entstehende Würfellösung stabil. Andernfalls ergibt die Entwicklung um einen 2(1)-Würfel die minimale freie Energie  $F_{PW}$ . Durch Kombination dieser Würfellösungen entsteht Phase  $2_2$  bzw.  $2_1$ .

Auf der 1/5-Linie beschreibt die MFN die Tieftemperatureigenschaften weniger gut. Hier ist nach den exakten Resultaten bei  $T = 0^+$  eine Gitterlösung stabil, die aus Gitterzuständen hervorgeht, die nur 1(1)-Würfel und keine 1(5)-Würfel enthalten. Die MFN-Lösungen, die aus 1(1)- und 1(5)-Würfeln entstehen, sind hingegen bei allen Temperaturen gleich stabil<sup>\*)</sup>.

Diese Unterschiede in der Qualität der MFN-Resultate entstehen, weil in dieser Näherung effektiv nur unkorrelierte Einionen Anregungen in den Reihenentwicklungen für die freie Energie berücksichtigt werden können. Der Entropiegewinn aus solchen Anregungen genügt bereits, um in Sektor 2 die jeweils korrekte Tieftemperaturlösung zu stabilisieren. Auf der 1/5 - Linie hingegen kommen die Unterschiede in der exakten freien Energie zwischen den verschiedenen in Frage kommenden Tieftemperaturlösungen erst durch vier NN-Ionen umfassende Anregungen zustande, die in MFN nicht berücksichtigt werden können.

Nach der Diskussion der einfacheren Fälle mit perfekt geordneten Gittergrundniveaus, werden nun die Parameterre-

---

\*) Wie man sich durch Vergleich der Bestimmungsgleichungen für die  $\bar{P}_Q(i)$  überzeugen kann, entstehen, wenn die Besetzungswahrscheinlichkeiten der bevorzugten Zustände im Würfel wie in 1(1)- bzw. 1(5)-Würfelzuständen gewählt werden, die gleichen Extremalwerte für  $F_{PW}$ . Die beiden Lösungen haben folglich bei allen Temperaturen die gleiche freie Energie.

gionen besprochen, in denen auch bei  $T = 0$  noch starke kurzreichweitige Korrelationen auftreten ( $1/2$ ,  $3$ ,  $3/4$  und  $2/3$ ). Hier sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die Bahnzustände auf verschiedenen Gitterplätzen auch im Grundniveau nicht statistisch unabhängig, und folglich wird die MFN nicht mehr wie in den bisherigen Fällen bei  $T = 0$  exakt. Damit können die Bestimmungsgleichungen für die  $\bar{P}_Q(i)$  nicht mehr durch Entwickeln um die (sowieso unbekannten)  $T = 0$  Besetzungswahrscheinlichkeiten gelöst werden. Das MFN-Problem läßt sich aber auch in diesen komplizierteren Parameterregionen für  $T \rightarrow 0$  analytisch behandeln, denn bei  $T = 0^+$  wird  $F_{PW}$  für die Besetzungswahrscheinlichkeiten minimal, die den Entropieterm  $S_{PW}$  unter der Nebenbedingung maximieren, daß die Energie  $U_{PW}$  auf dem Grundniveauwert bleibt. Wichtig ist dabei, daß man diese Nullpunktsentropien berechnen kann, ohne Ableitungen von  $S_{PW}$  untersuchen zu müssen. Unter der Nebenbedingung können nämlich nicht verschwindende  $S_{PW}$ -Werte nur dann entstehen, wenn sich im Würfelgrundniveau "freie Ionenstrukturen" bilden lassen, bei denen auf bestimmten Würfelplätzen mehr als ein Bahnzustand angenommen werden kann, ohne daß sich die Energie ändert. (Beispiele sind die bereits oben erwähnten Strukturen  $(FI)_1$  und  $(FI)_2$ .)  $S_{PW}$  setzt sich dann bei  $T = 0$  aus den Beiträgen der "freien Ionen" mit zwei oder drei erlaubten Zuständen zusammen, und der Beitrag eines "freien Ions" wird maximal, wenn die zugelassenen Zustände gleichwahrscheinlich besetzt werden. Kennt man die Anzahl der "freien Ionen" in den verschiedenen Strukturen und deren Einstellmöglichkeiten, so kann man den maximalen Nullpunktsentropiewert für den Würfel leicht berechnen. Aus den Anordnungen der freien Ionen in den entsprechenden Strukturen ergeben sich dann die Besetzungswahrscheinlichkeiten in den bei  $T = 0^+$  stabilen MFN-Lösungen.

Um nun alle Anordnungen von "freien Ionen" auf dem Würfel und insbesondere diejenigen zu bestimmen, die  $S_{PW}$  den maximalen Wert geben, wird die numerische Suche nach den Grundzuständen des Elementarwürfels mit einem übervollständigen Satz von Basiszuständen pro Ion wiederholt. Einem

"freien" Ion, das zwei Bahnzustände annehmen kann, z.B.  $|X\rangle$  und  $|Y\rangle$ , aber nicht  $|Z\rangle$ , wird formal der Zustand  $|NX\rangle$  zugewiesen usw. und einem "freien" Ion mit allen drei Bahnzuständen der Zustand  $|f\rangle$ . Die so bestimmten "freien Ionenstrukturen" lassen sich wie die Würfelgrundzustände in Symmetrieklassen zusammenfassen. In Tabelle 5.6 sind repräsentative Anordnungen für die Symmetrieklassen aufgelistet, mit denen sich die Nullpunktsentropie in den Parameterregionen  $1/2$ ,  $3$ ,  $2/3$  und  $3/4$  maximieren läßt. Die zugehörigen Besetzungswahrscheinlichkeiten  $P_Q^O(i)$  zu jeweils maximalem  $S_{PW}$  werden im weiteren als "freie Ionenverteilungen" (FIV) bezeichnet.

### 5.2.3 Suchstrategie zur numerischen Lösung des Würfelproblems bei allgemeinen Temperaturen

Um die Minima von  $F_{PW}$  auch oberhalb des Gültigkeitsbereichs der Tieftemperaturentwicklung bestimmen zu können, müssen die 16 gekoppelten Bestimmungsgleichungen für die  $\bar{P}_Q(i)$  numerisch gelöst werden. Lösungen, von denen man erwarten kann, daß sie tatsächlich absolut stabil sind, findet man mit der folgenden Suchstrategie: Man beginnt bei tiefen Temperaturen und verwendet die analytisch berechneten Besetzungswahrscheinlichkeiten als Startkonfiguration, um  $F_{PW}$  mit dem Newton Verfahren zu minimieren. Dann wird die Temperatur geringfügig erhöht und die vorher gewonnene Lösung dient wiederum als Startkonfiguration für eine erneute Minimierung usw. Durch fortgesetzte Erhöhung der Temperatur mit kleiner Schrittweite läßt sich so numerisch eine MFN-Lösung für die gesamte geordnete Phase bestimmen. Hierbei kann die lokale Stabilität dieses Lösungssastes bei jeder Temperatur durch Diagonalisierung der aus den zweiten Ableitungen von  $F_{PW}$  nach den unabhängigen  $\bar{P}_Q(i)$  gebildeten Funktionalmatrix überprüft werden.

Tabelle 5.6

Symmetrieklassen von "freien Ionenstrukturen" in den Parameterregionen 1/2, 2/3, 3 und 4. Aufgeführt sind nur repräsentative Strukturen für die Klassen, bei denen die zugehörigen Nullpunktsbesetzungswahrscheinlichkeiten  $P_Q(i)$  die Nullpunktsentropie in MFN maximieren. Die Würfelpplätze sind wie in Abb. 5.2 durchnummeriert. Ein "freies Ion" mit zwei Zuständen, das den Zustand  $|Q\rangle$  nicht annehmen darf, bekommt formal den Zustand  $|NQ\rangle$  zugewiesen und ein "freies Ion", das alle drei Bahnzustände annehmen kann, den Zustand  $|f\rangle$ . Die "freien Ionenstrukturen", aus denen die stabilen Tieftemperaturlösungen entstehen, sind mit \* gekennzeichnet.

| Region | $S_P$ | pro Ion | Klasse | 1           | 2            | 3            | 4            | 5            | 6            | 7            | 8             |
|--------|-------|---------|--------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| 1/2    | (1/2) | ln 2    | 1      | $ X\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$  | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$ * |
| 2/3    | (1/2) | ln 2    | 1      | $ X\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ NY\rangle$ | $ Y\rangle$ * |
|        | (1/2) | ln 2    | 2      | $ X\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ X\rangle$  | $ Y\rangle$  | $ NY\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$ | $ NX\rangle$  |
|        | (1/2) | ln 2    | 3      | $ X\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ NY\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$  | $ Y\rangle$   |
|        | (1/2) | ln 2    | 4      | $ X\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ Z\rangle$  | $ NY\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ NZ\rangle$  |
|        | (1/2) | ln 2    | 5      | $ X\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$   |
|        | (1/2) | ln 2    | 6      | $ X\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$ | $ Z\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ NZ\rangle$  |
|        | (1/2) | ln 2    | 7      | $ X\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ Z\rangle$  | $ NZ\rangle$  |
|        | (1/2) | ln 2    | 8      | $ X\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$ | $ Y\rangle$   |
|        | (1/2) | ln 2    | 9      | $ X\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ NY\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ X\rangle$   |
|        | (1/2) | ln 2    | 10     | $ X\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ NY\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$ | $ Z\rangle$  | $ NZ\rangle$ | $ Y\rangle$   |
|        | (1/2) | ln 2    | 11     | $ X\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ X\rangle$  | $ Y\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ NY\rangle$  |
|        | (1/2) | ln 2    | 12     | $ X\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$ * |
| 3      | (1/2) | ln 2    | 1      | $ X\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$ * |
| 3/4    | (1/2) | ln 2    | 1      | $ X\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ NY\rangle$ | $ Y\rangle$  | $ NY\rangle$  |
|        | (1/2) | ln 2    | 2      | $ X\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$  | $ NX\rangle$ | $ X\rangle$ * |

Solange die Eigenwerte in der untersuchten geordneten Lösung positiv sind, ist diese Lösung lokal stabil, und es gibt keine kontinuierlichen Übergänge in anders geordnete Lösungen. Lokale Stabilität schließt aber diskontinuierliche Phasenübergänge nicht aus, weil diese zwischen Lösungen stattfinden, die beide Minima von  $F_{PW}$  sind. Naheliegend sind insbesondere diskontinuierliche Übergänge in Lösungen, in denen die Bahnzustände auf den Plätzen des Elementarwürfels wie in den Tieftemperaturlösungen von benachbarten Parameterregionen besetzt sind. Die freien Energien dieser Lösungen werden deshalb stets mitberechnet und mit  $F_{PW}$  für den aus der  $T = 0^+$  Lösung entstehenden Lösungsast verglichen. Durch analytische Entwicklungen kann man sich davon überzeugen, daß solche Phasenübergänge erster Ordnung in "Nachbar-Lösungen" zwingend immer dann auftreten, wenn Parameter aus Sektoren untersucht werden, die in der Nähe von Linien mit höherer Nullpunktsentropie liegen. In diesen Fällen stabilisiert der Entropieterm die von der Energie her ungünstigere Linienlösung, wenn  $T$  groß genug ist. Die Übergangstemperaturen  $T_k$  werden asymptotisch durch die Unterschiede bestimmt, die in den Nullpunktsentropien von Linien- (l) und Sektorlösung (s) auftreten, wobei die Kopplungsparameter über die Abweichungen der mit den  $P_Q^O(i)$  berechneten Würfelenergie  $U_{PW}^l(0)$  von der Grundzustandsenergie im Sektor  $U_{PW}^s(0)$  eingehen:

$$T_k = \left( U_{PW}^s(0) - U_{PW}^l(0) \right) / \left( S_{PW}^s(0) - S_{PW}^l(0) \right) \quad . \quad (5.19)$$

In Tabelle 5.8 sind die asymptotischen Übergangstemperaturen für die in Frage kommenden Sektoren und Linien aufgelistet.

In den Fällen, in denen die numerisch berechneten geordnete Lösung kontinuierlich in die ungeordnete Phase übergeht, kann man die absolute Stabilität dieser Lösung - außer für  $T \rightarrow 0$  - auch an der Übergangstemperatur  $T_c$  verifizieren.  $T_c$  kann nämlich nicht nur über die Temperatur festgelegt werden, an der die  $\bar{P}_Q(i)$  die Werte für unkorrelierte

Ionen ( $\bar{P}_Q(i) = 1/3$  für alle  $Q$ ) annehmen, sondern auch auf unabhängige Weise aus einer Stabilitätsanalyse der ungeordneten MFN-Lösung: Erniedrigt man die Temperatur, so wird die bei  $T = \infty$  stabile ungeordnete Lösung an  $T_c$  instabil und gehört statt zu einem Minimum zu einem Sattelpunkt der freien Energie. Dementsprechend hat der kleinste Eigenwert der Funktionalmatrix von  $F_{PW}$  zur ungeordneten Lösung als Funktion der Temperatur eine Nullstelle.

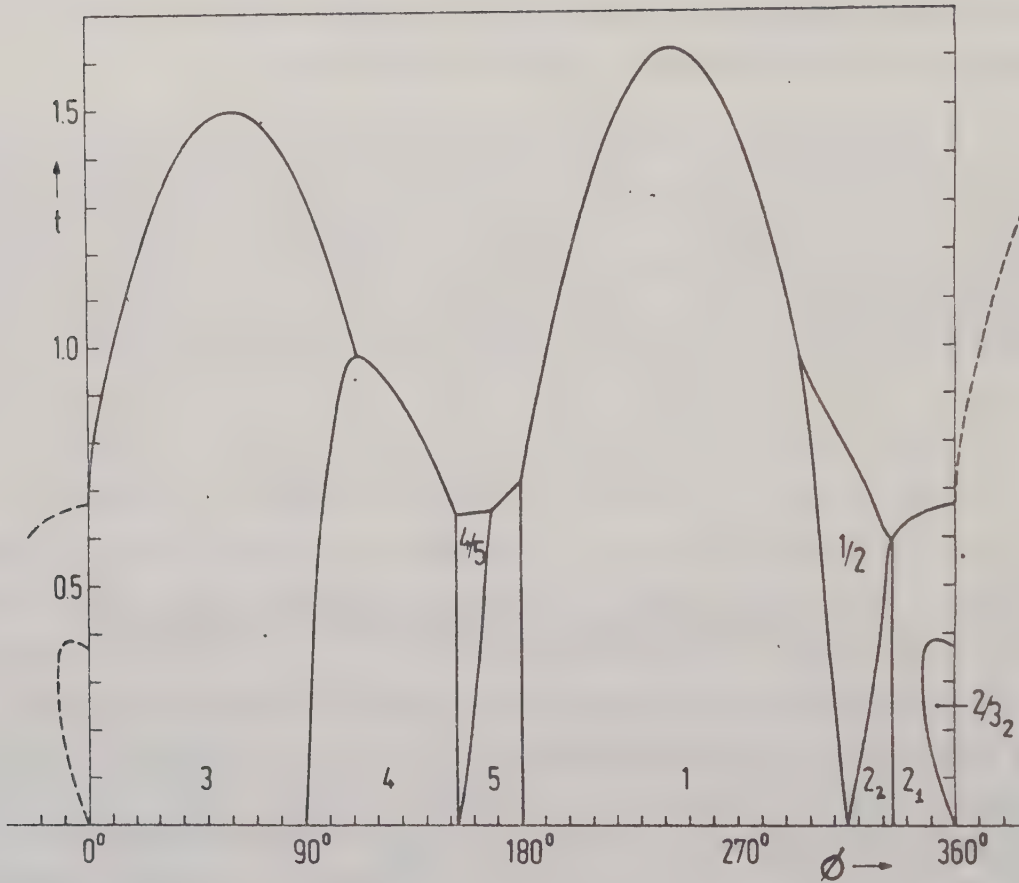
Sind die auf beiden Wegen berechneten Übergangstemperaturen identisch, dann sind die numerisch bestimmten Lösungen bei  $T = 0^+$  und an  $T_c$  absolut stabil, und damit kann man davon ausgehen, daß diese Lösungen auch bei intermediären Temperaturen zu absoluten Minima von  $F_{PW}$  gehören.

#### 5.2.4 Das Phasendiagramm in Molekularfeldnäherung

Mit der Suchstrategie für stabile Würfellösungen, die in den letzten Unterabschnitten entwickelt wurde, findet man das in 5.8 abgebildete Phasendiagramm. Abbildung 5.9 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung für den Sektor 2, in dem das MFN-Phasendiagramm eine besonders reichhaltige Struktur aufweist.

Das aus Würfellösungen bestimmte MFN-Phasendiagramm ist auch gleichzeitig das Phasendiagramm für das unendliche Gitter. Nach den Überlegungen von Abschnitt 5.2.1 sind ja die in MFN stabilen Gitterlösungen aus Kombinationen von Würfellösungen zu minimaler freier Energie  $F_{PW}$  aufgebaut, und daher sind die Phasendiagramme für Würfel und Gitter identisch.

Die verschiedenen (Würfel) Phasen sind nach den Parameterregionen benannt, in denen sie für  $T \rightarrow 0$  die freie Energie minimieren. Repräsentative Anordnungen der Beset-



**Abb. 5.8** Das Phasendiagramm des GOSX Modells in Molekularfeldnäherung. Die Ordinate ist die reduzierte Temperatur  $t = k_B T (E_2^2 + E_\alpha^2)^{-1/2}$ , und die Abszisse ist der dimensionslose Modellparameter  $\phi = \arctan (E_\alpha / E_2)$ . Die Verteilung der Besetzungswahrscheinlichkeiten auf den Plätzen des Würfels in den verschiedenen Phasen sind in Tabelle 5.7 aufgeführt.

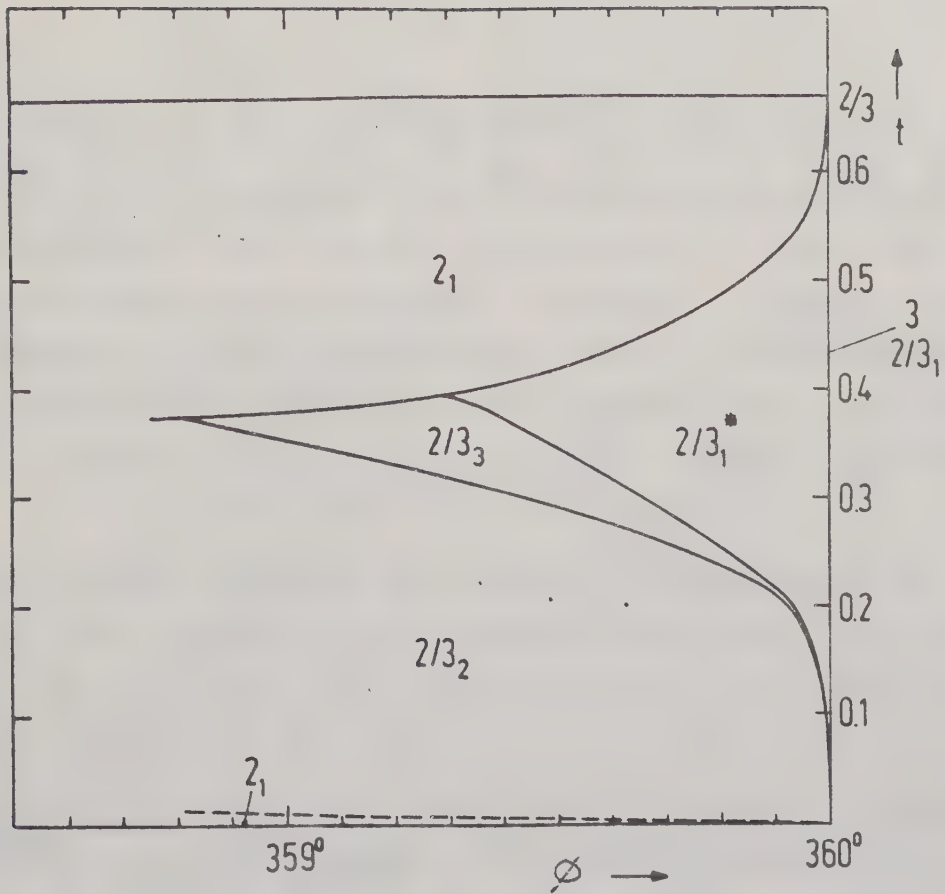


Abb. 5.9 Ausschnitt aus dem Phasendiagramm in MFN : Sektor 2 nahe der 2/3-Linie (Achsenbezeichnung wie in Abb. 5.8).

zungswahrscheinlichkeiten  $\bar{P}_Q(i)$  im Elementarwürfel in den verschiedenen Lösungen kann man Tabelle 5.7 entnehmen. In den beiden Abbildungen sind die Übergangstemperaturen in Einheiten von  $\sqrt{E_2^2 + E_\alpha^2}/k_B$  gegen den dimensionslosen Modellparameter  $\varnothing = \arctan(E_\alpha/E_2)$  aufgetragen.

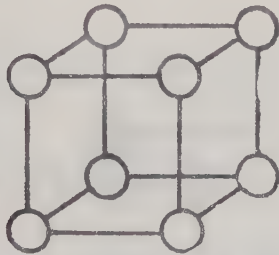
Alle Phasenübergänge sind diskontinuierlich. Ausnahmen sind lediglich die Übergänge zwischen der  $2_2$ - und der  $1/2$ -Lösung und die Übergänge aus der  $2_1$ - bzw. aus der 3-Lösung in die ungeordnete Phase. Da nach Tabelle 5.7  $F_{PW}$  in der  $2_1$ - und in der 3-Lösung lediglich von zwei Variationsparametern  $P$  und  $P'$  abhängt, ist das Eigenwertproblem der Funktionalmatrix in der ungeordneten Lösung in diesen beiden Fällen ein  $2 \times 2$ -Problem, und die Ordnungstemperaturen können analytisch berechnet werden ( $t_c^{(3)} = (2/3) (2E_\alpha + E_2) / \sqrt{E_\alpha^2 + E_2^2}$  bzw.  $t_c^{(21)} = (2E_2/3) / \sqrt{E_\alpha^2 + E_2^2}$ ).

Im Phasendiagramm findet man mehrere multikritische Punkte, bei denen verschiedene Würfelloösungen gleich stabil sind. Besonders interessant sind die Punkte bei  $\varnothing = 333.4^\circ$  und bei  $108^\circ$ , weil hier, wenn man  $\varnothing$  verändert, Wechsel zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Ordnungs-Unordnungs Übergängen stattfinden. Besonders hohe Ordnung hat der multikritische Punkt in Sektor 2. Für  $\varnothing = 333.4^\circ$  verschwinden die Diskontinuitäten beim Übergang aus der Hochtemperaturlösung in die  $1/2$ -Phase, und hier sind an der Ordnungstemperatur die  $2_1$ -,  $2_2$ -,  $1/2$ - und die ungeordnete Lösung gleich stabil.

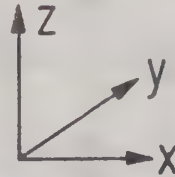
Tabelle 5.7 Repräsentative Anordnungen der Besetzungswahrscheinlichkeiten  $\bar{P}_Q(i)$  auf den Plätzen eines elementaren Würfels für die verschiedenen stabilen Lösungen im Phasendiagramm.  $P, P', P''$  und  $P'''$  sind Variationsparameter, die bei gegebener Temperatur durch Minimierung von  $F_{PW}$  bestimmt werden müssen und die für  $T \rightarrow 0$  gegen 1 sättigen. Die Koordinatenachsen sind stets wie in der Abbildung für die 1-Lösung orientiert.

1.) MFN-Lösungen, mit denen sich für  $T \rightarrow 0$  exakt die Grundeigenschaften unendlicher Gitter beschreiben lassen:

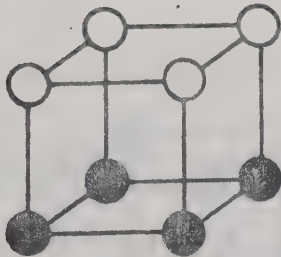
1-Lösung



$$\bigcirc : P_z = P_y = \frac{1-P}{2} \quad P_x = P$$



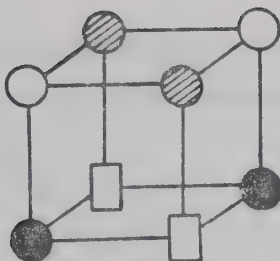
5-Lösung



$$\bigcirc : P_x = 1 - P' \quad P_y = P \quad P_z = P' - P$$

$$\bullet : P_x = P \quad P_y = 1 - P' \quad P_z = P' - P$$

2<sub>2</sub>-Lösung



$$\bigcirc : P_x = 1 - P' \quad P_y = P' - P \quad P_z = P$$

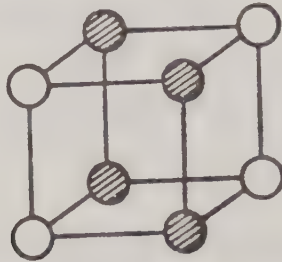
$$\ominus : P_x = P' - P \quad P_y = 1 - P' \quad P_z = P$$

$$\bullet : P_x = P'' \quad P_y = 1 - P''' \quad P_z = P''' - P''$$

$$\square : P_x = 1 - P''' \quad P_y = P'' \quad P_z = P''' - P''$$

Tabelle 5.7 (Fortsetzung)

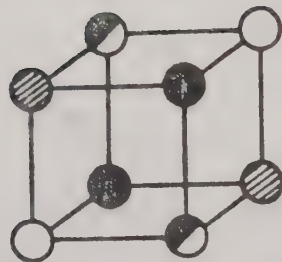
2<sub>1</sub>-Lösung



$$O : P_x = P \quad P_y = 1 - P' \quad P_z = P' - P$$

$$\odot : P_x = 1 - P' \quad P_y = P \quad P_z = P' - P$$

4-Lösung



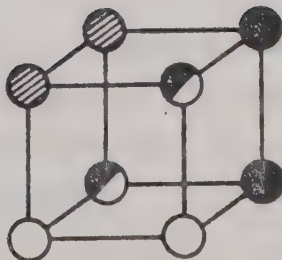
$$O : P_x = P \quad P_y = \frac{1-P}{2} \quad P_z = \frac{1-P}{2}$$

$$\odot : P_x = \frac{1-P}{2} \quad P_y = P \quad P_z = \frac{1-P}{2}$$

$$\bullet : P_x = \frac{1-P}{2} \quad P_y = \frac{1-P}{2} \quad P_z = 1$$

$$\ominus : P_x = 1/3 \quad P_y = 1/3 \quad P_z = 1/3$$

4/5-Lösung



$$O : P_x = P \quad P_y = P_y = (1-P)/2$$

$$\odot : P_x = (1-P)/2 \quad P_y = P \quad P_z = (1-P)/2$$

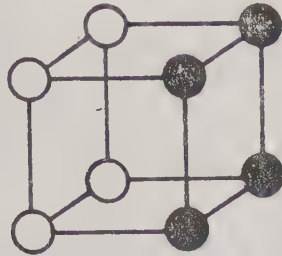
$$\bullet : P_x = P_y = (1-P)/2 \quad P_z = P$$

$$\ominus : P_x = P_y = P_z = 1/3$$

Tabelle 5.7 (Fortsetzung)

2.) Lösungen aus freien Ionenverteilungen nach Tabelle 5.6:

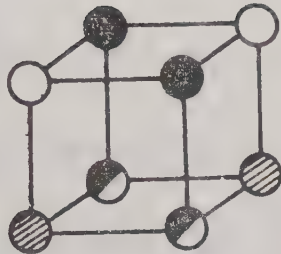
1/2-Lösung



$$O : P_x = P \quad P_y = 1 - P' \quad P_z = P' - P$$

$$\bullet : P_x = 1 - P'' \quad P_y = P''/2 \quad P_z = P''/2$$

2/3<sub>1</sub>-Lösung



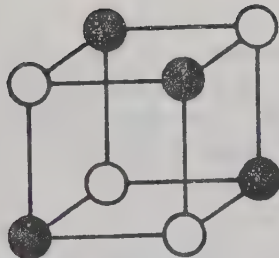
$$O : P_x = P \quad P_y = P_z = \frac{1 - P}{2}$$

$$\bullet : P_x = 1 - P' \quad P_y = P_z = P'/2$$

$$\odot : P_x = P'/2 \quad P_y = 1 - P' \quad P_z = P'/2$$

$$\ominus : P_x = \frac{1 - P}{2} \quad P_y = P \quad P_z = \frac{1 - P}{2}$$

3-Lösung

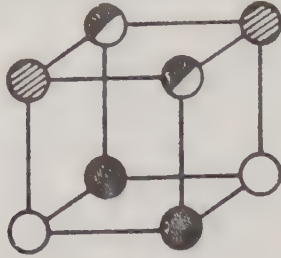


$$O : P_x = P/2 \quad P_y = P/2 \quad P_z = 1 - P$$

$$\bullet : P_x = \frac{1 - P'}{2} \quad P_y = \frac{1 - P'}{2} \quad P_z = P$$

Tabelle 5.7 (Fortsetzung)

$2/3_2$ -Lösung



$$O : P_x = P \quad P_y = 1 - P' \quad P_z = P' - P$$

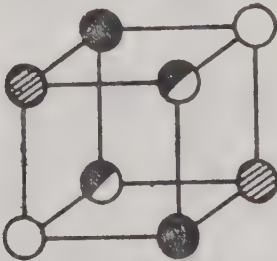
$$\bullet : P_x = 1 - P' \quad P_y = P \quad P_z = P' - P$$

$$\otimes : P_x = P''/2 \quad P_y = 1 - P''/2 \quad P_z = P''/2$$

$$\odot : P_x = 1 - P''/2 - P'''/2 \quad P_y = P''/2 \\ P_z = P'''/2$$

$\tilde{P}$ ,  $\tilde{P}'$ ,  $\tilde{P}''$  und  $\tilde{P}'''$  sind weitere Variationsparameter:

$2/3_2$ -Lösung



$$O : P_x = P \quad P_y = 1 - P' \quad P_z = P' - P$$

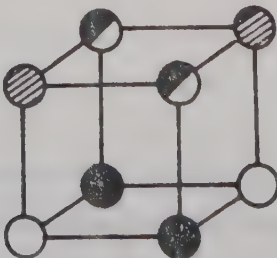
$$\bullet : P_x = 1 - P'' \quad P_y = P''' \quad P_z = P'' - P'''$$

$$\otimes : P_x = \tilde{P}/2 \quad P_y = 1 - \tilde{P}/2 - \tilde{P}'/2 \\ P_z = \tilde{P}'/2$$

$$\odot : P_x = 1 - \tilde{P}''/2 - \tilde{P}'''/2 \quad P_y = \tilde{P}''/2 \\ P_z = \tilde{P}'''/2$$

Bei Kopplungsparametern aus Sektor 2 in der Nähe der  $2/3$ -Linie wird eine zur  $2/3$ -Lösung ähnliche Würfelloösung bei höheren Temperaturen stabilisiert, in der aber die Symmetrie der Besetzungswahrscheinlichkeiten auf den einzelnen Würfelplätzen erniedrigt ist:

$2/3_1^*$ -Lösung



$$O : P_x = P \quad P_y = 1 - P' \quad P_z = P' - P$$

$$\bullet : P_x = 1 - P''/2 \quad P_y = P''/2 \quad P_z = P'''/2$$

$$\otimes : P_x = P''/2 \quad P_y = 1 - P''/2 - P'''/2 \\ P_z = P'''/2$$

$$\odot : P_x = 1 - P' \quad P_y = P \quad P_z = P' - P$$

Tabelle 5.8 Asymptotische Übergangstemperaturen  $k_{B}T_k$  für Übergänge aus der bei  $T = O^+$  stabilen Lösung (Phase a) in Lösungen, die bei  $T = O^+$  in benachbarten Regionen stabil sind (Phase b). Die Bezeichnungen der Phasen erfolgt nach Tabelle 5.7.

| Parameter aus Sektor | Übergangstemperatur                | Phase a        | Phase b            |
|----------------------|------------------------------------|----------------|--------------------|
| 1 nahe 1/2-Linie     | $(1/2) (E_{\alpha} + E_2) / \ln 2$ | 1              | 1/2                |
| 2 nahe 1/2-Linie     | $(3/2) (E_2 - E_{\alpha}) / \ln 2$ | 2 <sub>2</sub> | 1/2                |
| 2 nahe 2/3-Linie     | $(1/2)  E_{\alpha}  / \ln 2$       | 2 <sub>1</sub> | 2/3 <sub>2</sub>   |
|                      | $(3/4)  E_{\alpha}  / \ln 2$       | 2 <sub>1</sub> | 2/3 <sub>3</sub>   |
|                      | 2 $ E_{\alpha}  / \ln 2$           | 2 <sub>1</sub> | 2/3 <sub>1</sub> * |
|                      | $ E_2  / \ln(2/3)$                 | 4              | 3                  |
| 4 nahe 3/4-Linie     |                                    |                |                    |
| 5 nahe 4/5-Linie     | $2(-E_{\alpha} +  E_2 /2) / \ln 3$ | 5              | 4/5                |

### 5.2.5 Gitterlösungen in Molekularfeldnäherung

Nach den allgemeinen Überlegungen zur Molekularfeldnäherung in Abschnitt 5.2.1, müssen zur Bestimmung der allgemeinsten möglichen stabilen Gitterlösung alle denkbaren Kombinationen von Würfellösungen zu minimalem  $F_{PW}$  untersucht werden. Für die meisten Kopplungsparameter stellt man im Phasendiagramm (Abbn. 5.8 und 5.9) allerdings fest, daß es bei gegebener Temperatur nur eine stabile Würfellösung und die dazu symmetrieäquivalenten Anordnungen der  $\bar{P}_Q(i)$  gibt. Damit ist in den meisten Fällen, die allgemeinste mögliche Gitterlösung, die sich aus den stabilen Würfellösungen aufbauen läßt, bereits durch die Angabe der Besetzungswahrscheinlichkeiten auf den Plätzen eines elementaren Würfels im Gitter festgelegt. Es ist dann naheliegend, die Gitterlösung wie die Würfellösung, aus der sie aufgebaut ist, zu bezeichnen. Die Diskussion von Gitterlösungen beginnt mit diesen einfachen Fällen.

Auf besonders einfache Weise sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten in den Gitterlösungen angeordnet, die aus Würfellösungen der Typen 1,  $2_1$ ,  $2_2$ , 4 und 4/5 aufgebaut sind: Hier sind die bevorzugt besetzten Bahnzustände in den geordneten Phasen wie in den entsprechenden Gittergrundzuständen verteilt, die in den Abschnitten 5.1.2.1 bis 5.1.2.3 diskutiert wurden.

Da die meisten der Phasenübergänge, die man in der MFN in Sektor 2 findet (vgl. Abbn. 5.8 und 5.9), nicht mehr auftreten, wenn man kurzreichweitige Korrelationen berücksichtigt (vgl. die MC-Resultate in den folgenden Abschnitten), kann man für diesen Parameterbereich die Diskussion auf die aus 3- und 1/2-Würfeln aufgebauten Gitterlösungen beschränken, die tatsächlich stabilisiert werden. Diese beiden MFN-Phasen sind besonders interessant, weil sie einen ersten Eindruck von der Struktur der geordneten Phasen vermitteln, die in den drei bisher noch nicht näher diskutierten Parameterregionen 1/2, 3 und 3/4 zu erwarten sind:

Durch Kombination von  $1/2$ -Würfellösungen entsteht eine geschichtete Gitterlösung, die z.B. aus entlang der z-Achse angeordneten x-y-Ebenen aufgebaut ist, wobei sich Schichten in denen jeder Gitterplatz gleichwahrscheinlich mit  $|X\rangle$  oder  $|Y\rangle$  besetzt wird, mit im Zustand  $|Z\rangle$  ferro geordneten Schichten abwechseln. Aus Würfeln in Lösung 3 entsteht eine Gitterlösung, in der die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die Bahnzustände isomorph zur MFN-Gitterlösung des antiferromagnetischen Potts Modells angeordnet sind: Das SC-Gitter zerfällt in zwei sich durchdringende FCC Untergitter, auf denen jeweils verschiedene Bahnzustände bevorzugt angenommen werden. Da in diesen beiden Lösungen jedes zweite Ion im Gitter zwei Zustände zur Auswahl hat, findet man in MFN als Nullpunktsentropiedichte für das unendlich ausgedehnte Gitter für Parameter aus Sektor 3 und von der  $1/2$ -Linie den Wert  $(1/2)k_B \ln 2$ . Weil für diese Parameter die in MFN vernachlässigten Korrelationen auch im Grundniveau wichtig sind, ist der MFN-Wert nur eine strenge untere Grenze auf die exakte Nullpunktsentropie in diesen Regionen.

Zum Abschluß der Diskussion der Molekularfeldresultate kommen nun die besonders interessanten Fälle, bei denen die allgemeinsten möglichen Gitterlösungen nicht mehr mit sich periodisch in Untergittern wiederholenden Besetzungswahrscheinlichkeiten beschrieben werden können. Diese Lösungen lassen sich folglich auch nicht mit den üblichen MFN-Lösungsverfahren finden (vgl. Abschn. 5.2.1). Solche Lösungen treten dann auf, wenn bei bestimmten Kopplungsparametern symmetrierverschiedene Würfellösungen bei allen Temperaturen gleich stabil sind. Diese Würfellösungen findet man auf der  $1/5$ - und der  $4/5$ -Linie und auf der  $-2E_\alpha = E_2$  Linie im Sektor 2, allerdings sind die 4 und die  $4/5$  Lösungen nicht miteinander kombinierbar, und die allgemeinste Gitterlösung auf der  $4/5$ -Linie besteht daher entweder nur aus  $4/5$ - oder nur aus 4-Würfeln. Die Würfellösungen 1 und 5 bzw.  $2_1$  und  $2_2$  besitzen aber die gleiche Symmetrie wie die Würfelzustände aus den Klassen  $1(1)$  und  $1(5)$  bzw.  $1(2)$  und  $2(2)$  und können daher genauso kombiniert werden. So entsteht

auf der 1/5-Linie als allgemeinste Gitterlösung eine Struktur, in der die Bahnzustände analog zur planaren F-Struktur besetzt werden. In dieser MFN-Lösung sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten in einer kartesischen Richtung völlig aperiodisch und die eindimensionale Unordnung bei  $T = 0$  bleibt in MFN bei allen Temperaturen erhalten. Auf der  $-2E_\alpha = -E_2$  Linie ist die allgemeinste Gitterlösung ebenfalls in einer Raumrichtung ungeordnet, weil sich  $2_2$ - und  $2_1$ -Würfel so anordnen lassen, daß sich Doppelschichten aus  $2_2$ -Würfeln mit einfachen Schichten aus  $2_1$ -Würfeln entlang einer Koordinatenachse in beliebiger Reihenfolge abwechseln.

#### 5.2.6 Das Phasendiagramm nach der Monte Carlo Methode

Die Computersimulationen sind für das GOSX Modell mit den gleichen - in Kapitel 3 detailliert beschriebenen - Methoden durchgeführt worden, die auch bereits bei der Untersuchung des Potts Modells verwendet wurden. Typischerweise wurden Gitter mit periodischen Rändern simuliert, in denen die Anzahl der Ionen  $N = L \times L \times L$  zwischen  $10^3$  und  $20^3$  variiert, wobei die übliche Mittelungsdauer 500 bis 1000 MC-Schritte pro Gitterplatz beträgt. Das mit Monte Carlo Methoden (MC) berechnete Phasendiagramm ist in Abb. 5.10 dargestellt. Den geordneten Lösungen, die man in den Simulationen findet, kann man immer eine der im letzten Abschnitt diskutierten MFN-Gitterlösungen zuordnen. Die verschiedenen Phasen im MC-Phasendiagramm sind dann entsprechend bezeichnet.

Vergleicht man die MFN- und MC-Phasendiagramme, so zeigt sich, daß die MFN das Ordnungsverhalten des GOSX Modells mit Ausnahme von Parametern in der Nähe und auf der 2/3-Linie qualitativ richtig beschreibt. Zwar sind in allen Fällen - wie erwartet - die Übergangstemperaturen in MFN etwas zu hoch, aber man kann mit den Computersimulationen sowohl die Anordnung der ionischen Bahnmomente in den ver-

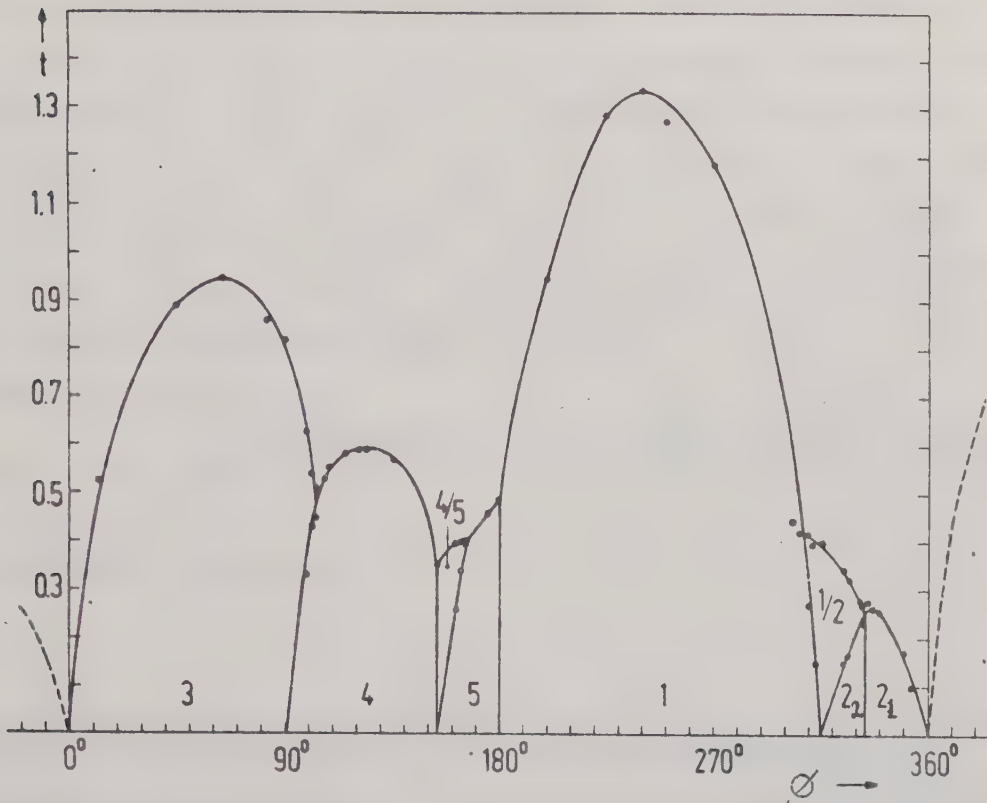


Abb. 5.10 Phasendiagramm des GOSX Modells nach der Monte Carlo Methode. Die Achsen sind wie in Abb. 5.8 bezeichnet.

schiedenen langreichweitig geordneten Phasen als auch die Ordnung der verschiedenen Phasenübergänge bestätigen. Lediglich in der Umgebung der 2/3-Linie werden die meisten der mit der MFN berechneten geordneten Phasen instabil, sobald kurzreichweitige Korrelationen berücksichtigt werden: Zwi-

schen der  $-2E_\alpha = E_2$  und der 2/3-Linie ist nach den quasi exakten Resultaten der MC-Simulationen die  $2_1$ -Phase die einzige langreichweitig geordnete Lösung, und die Ordnungstemperatur verschwindet, wenn man sich der 2/3-Linie nähert ( $\varnothing = 360^\circ$  bzw.  $E_\alpha = 0$ ). Die 2/3-Linie (antiferro OSX Fall) ist der einzige Spezialfall, bei dem das GOSX Modell bei keiner Temperatur langreichweitig ordnet. Wie Extrapolationen der mit MC-Methoden bestimmten reziproken Korrelationslänge zeigen (Abb. 5.12), verschwinden auf dieser Linie die Korrelationen auch im Grundniveau exponentiell mit dem Abstand der Ionen. Kleine  $E_\alpha$ -Werte ( $E_\alpha \ll E_2$  bzw. kleine  $\varnothing$ -Werte) genügen aber bereits, damit sich langreichweitige Ordnung ausbilden kann: In Sektor 3 steigt die Ordnungstemperatur als Funktion von  $\varnothing$  rapide an.

#### 5.2.7 Ordnungsphänomene beim GOSX Modell in typischen Beispielen

Nach allen bisherigen Überlegungen kann das Ordnungsverhalten des GOSX Modells - wenn man vom Charakter des Phasenübergangs an der Ordnungstemperatur absieht - in vier Kategorien eingeteilt werden:

1. Durch den Satiationseffekt entsteht eine sehr hohe Entartung des Grundniveaus und die Kopplungsenergie kann im Gitter durch kurzreichweitige Ordnung minimiert werden; eine langreichweitig geordnete Phase fehlt.
2. Das Gitter ist bei  $T = 0$  in einer Raumrichtung ungeordnet. Bei infinitesimalen Temperaturen wird aber eine in allen drei Raumrichtungen langreichweitig geordnete Phase stabil.
3. Hier gibt es wie in Kategorie 1 bei  $T = 0$  noch kurzreichweitige Korrelationen, aber das Modell ordnet langreichweitig, und zwar in allen

Raumrichtungen. Die Nullpunktsentropiedichte  $S(0)$  bleibt hier in allen Fällen endlich.

4. Im Grundniveau treten keine kurzreichweitigen Korrelationen mehr auf, das Gitter ist perfekt langreichweitig geordnet, und in der Regel verschwindet die Nullpunktsentropie pro Ion. Ausnahmen bilden Kopplungsparameter aus Sektor 4 : Hier gibt es bei  $T = 0$  "freie Ionen", die alle drei Bahnzustände unkorreliert voneinander annehmen können. Dadurch entsteht lokale Unordnung und eine endliche Nullpunktsentropiedichte<sup>\*)</sup>.

Um die bisherige, recht allgemein gehaltene, Diskussion der thermodynamischen Eigenschaften des GOSX Modells zu vertiefen, wird im folgenden für jede Kategorie ein Beispiel genauer vorgestellt.

#### 5.2.7.1 Kategorie 1 : Monte Carlo Resultate für die 2/3-Linie

Bereits nach den analytischen Abschätzungen für die Nullpunktsentropie aus Abschnitt 5.1.3 lag die Vermutung nahe, daß für 2/3-Parameter die Grundniveauentartung so hoch ist, daß keine langreichweitige Ordnung im Grundniveau zu erwarten ist. Diese Vermutung wird in vollem Umfang von den Resultaten der Computersimulationen bestätigt:

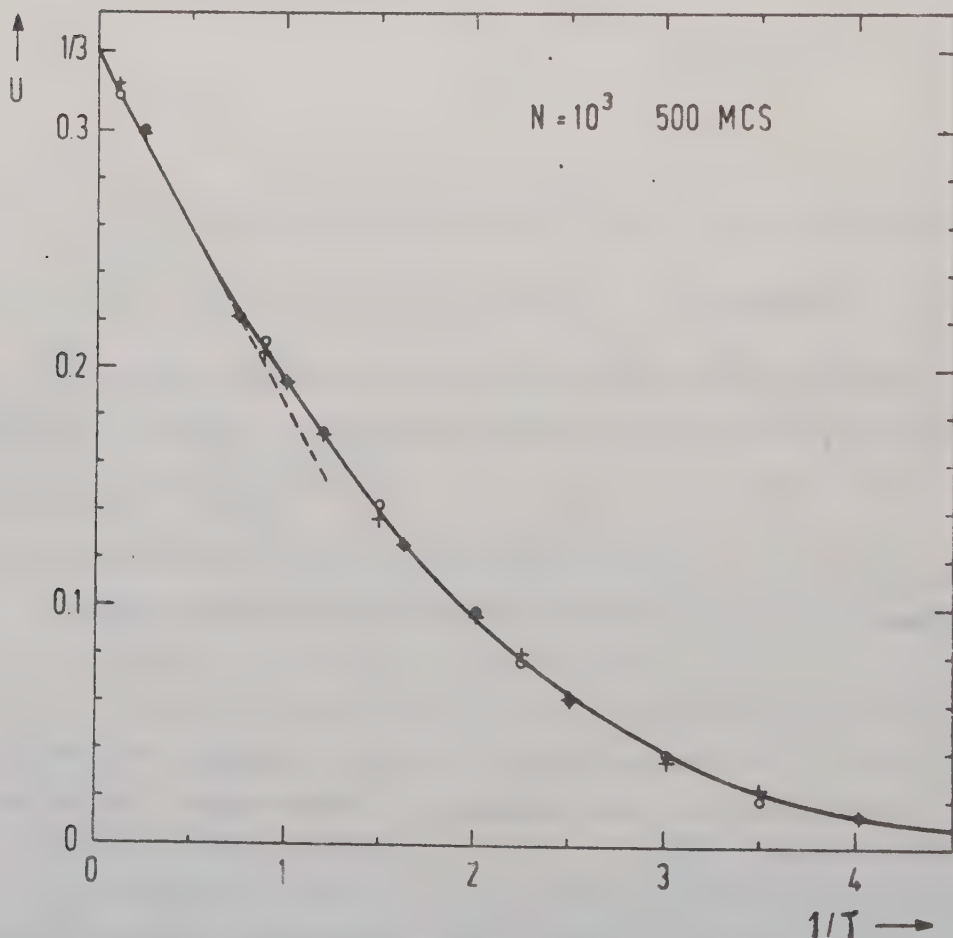
- a) Die in 5.11 abgebildete innere Energie  $U$  zeigt als Funktion der inversen Temperatur keinerlei

---

<sup>\*)</sup> Wie in Abschnitt 5.1.2.3 bereits angesprochen, fallen die Modelleigenschaften für Kopplungsparameter von der 4/5-Linie zwar formal in Kategorie 3, werden aber - wie die MC-Rechnungen bestätigen - in ausgezeichneter Näherung von Kategorie 4 erfaßt und daher dieser Kategorie zugeschlagen.

Andeutungen einer diskontinuierlichen Phasenumwandlung.

- b) Beginnt man die Simulationen mit exakten geordneten Grundzuständen, so zerfällt die anfängliche Ordnung rapide, solange die Temperatur oberhalb der Einfriertemperatur ( $T_{\text{MCF}} \cong 0.1 E_2/k_B$ ) liegt.
- c) Da die aus den MC-Daten bestimmte reziproke Korrelationslänge  $\kappa(T)$  für  $T > T_{\text{MCF}}$  endlich bleibt und auch für verschwindende Temperaturen nicht sinnvoll gegen Null extrapoliert werden kann (Abb. 5.12), müssen auch kontinuierliche Phasenumwandlungen ausgeschlossen werden.



**Abb. 5.11** Innere Energie  $U$  auf der  $2/3$ -Linie gegen inverse Temperatur  $1/T$  (in Einheiten von  $E_2/k_B$ ) aus MC-Rechnungen. Kreuze stehen für Simulationen mit ungeordneten Startkonfigurationen, Kreise für Simulationen, die mit in zwei FCC Untergittern geordneten Grundzuständen begonnen werden. Die durchgezogene Kurve ist eine durch die MC-Punkte gelegte Ausgleichskurve; die gestrichelte Linie ist die Hochtemperaturentwicklung für  $U(1/T) = (1/3) - (4/27) T^{-1} + \dots$  bis zur ersten nichttrivialen Ordnung.

Integriert man  $U(1/T)$  über alle Temperaturen, so erhält man nach Gl. (3.9) die MC-Abschätzung für die Nullpunktsentropie pro Ion. Der numerische Wert

$$S(0)^{MC} = 0.5999 \pm 0.003 \quad (k_B \equiv 1)$$

ist mit den exakten oberen und unteren Grenzen aus 5.1.3 konsistent und stimmt bemerkenswert gut mit 0.581, dem Wert aus der Pauling Näherung, überein.

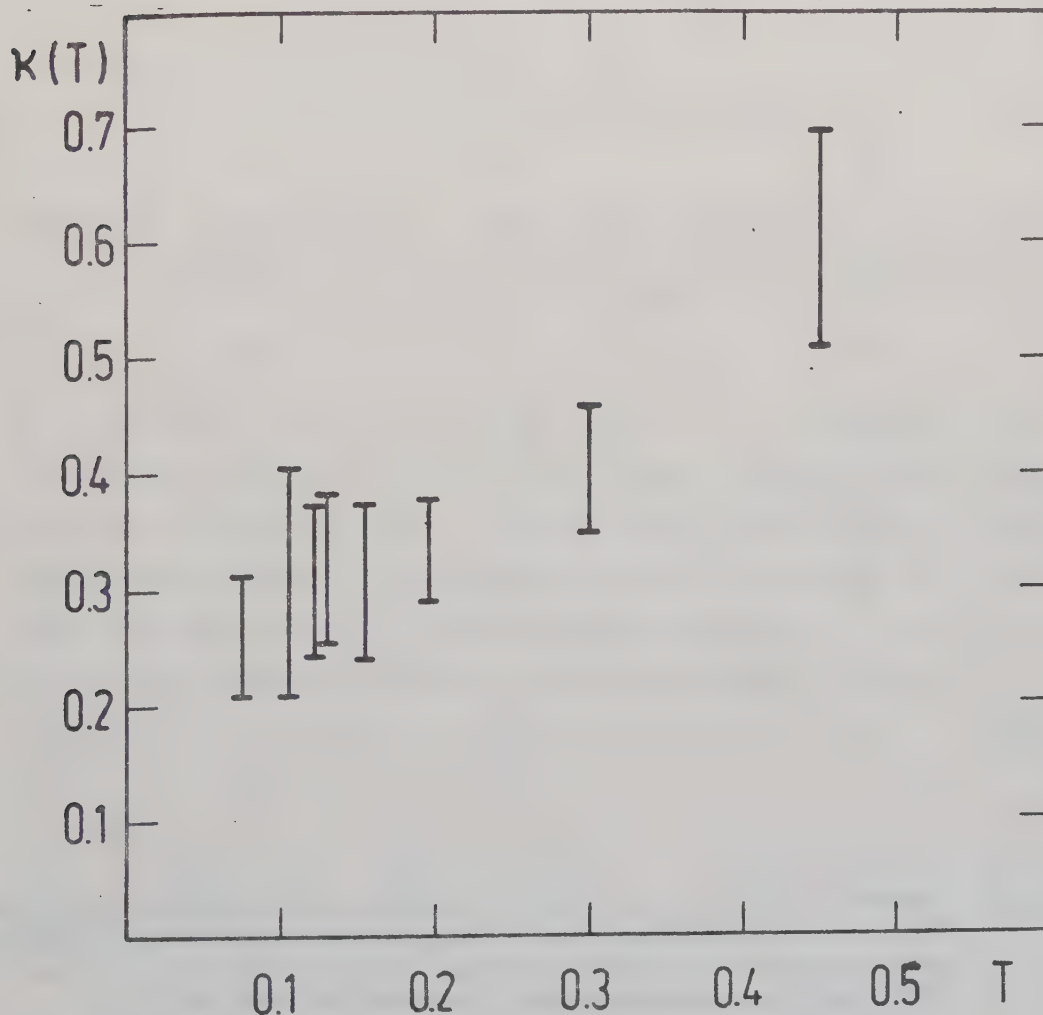


Abb. 5.12 Auftragung der reziproken Korrelationslänge für das GOSX Modell auf der 2/3-Linie gegen die Temperatur in Einheiten von  $E_2/k_B$  aus MC-Daten für  $40 \times 40 \times 40$  Gitter bei Mittelung über 1400 MCS/Ion. Die Fehlerbalken geben den Bereich der Werte an, die man durch wiederholte Anpassungen an Gl. (4.5) mit den in Kapitel 4 beschriebenen Methoden erhält.

### 5.2.7.2 Kategorie 2 : Monte Carlo und Molekularfeldresul- tate für die 1/5-Linie

Hier genügt ein Blick auf die in 5.13 abgebildete  $U(1/T)$ -Kurve, um eine diskontinuierliche Phasenumwandlung zu erkennen, die vergrößert in 5.14 dargestellt ist. Leichte Hystereseeffekte zeigen, daß die Phasenumwandlung erster Ordnung ist, und die mit der Temperaturintegrationsmethode bestimmte Übergangstemperatur (vgl. Abschnitt 3.3) beträgt

$$T_k = (0.485 \pm 0.006) E_2/k_B \quad .$$

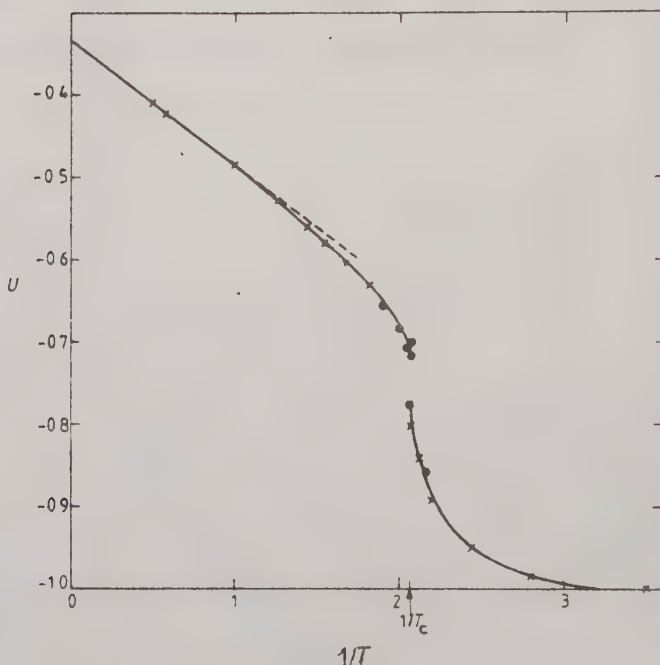


Abb. 5.13 Innere Energie  $U$  auf der 1/5-Linie gegen inverse Temperatur  $T^{-1}$  ( $T$  in Einheiten von  $E_2/k_B$ ) aus MC-Rechnungen. Kreuze sind Ergebnisse aus Simulationen mit  $N = 10 \times 10 \times 10$  und 500 MCS/Ion ; Kreise stehen für Simulationen mit  $N = 15 \times 15 \times 15$  mit 1000 MCS/Ion . Die durchgezogene Linie ist wie in 5.11 eine Ausgleichskurve, die gestrichelte Kurve ist wieder die Hochtemperaturreihe für  $U(1/T)$  bis zur ersten nichttrivialen Ordnung.

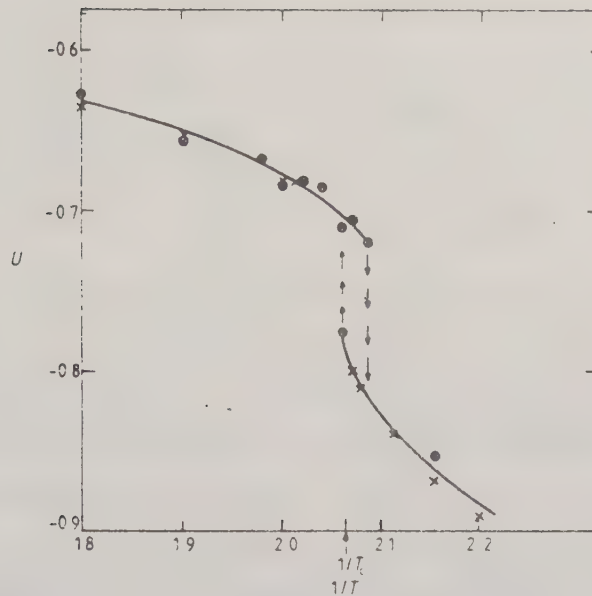


Abb. 5.14 Vergrößerung der Phasenumwandlung in Abb. 5.13. Die Pfeile geben die Richtung der Energieänderung an den Rändern des Hysteresebereichs während einer MC-Simulation an.

Ein weiterer Hinweis auf den diskontinuierlichen Charakter der Phasenumwandlung sind die beiden ausgeprägten Maxima in der Verteilung der Energiewerte bei Simulationen nahe  $T_k$  (keine Abbildung). Um einen Ordnungsparameter zu definieren, kann man die Besetzungswahrscheinlichkeit  $P$  des in der geordneten Phase (einfache F-Struktur) bei allen Ionen im Gitter einheitlich bevorzugten Bahnzustandes  $|Q\rangle$  verwenden. Da in der ungeordneten Lösung  $P = 1/3$  gilt, ist  $(P-1/3)$  ein geeigneter Ordnungsparameter, dessen Temperaturabhängigkeit zusammen mit den Resultaten der MFN in Abb. 5.15 dargestellt ist.

Die Diskontinuität in der MC-Kurve für  $(P-1/3)$  an  $T_k$  ist im Einklang mit dem diskontinuierlichen Charakter der Phasenumwandlung. Die kleinen positiven Werte für  $(P-1/3)$  für  $T > T_k$  entstehen durch Fluktuationen wegen endlicher Systemgröße, und werden dadurch vergrößert, daß  $(P-1/3)$  nur positive Werte annehmen kann.

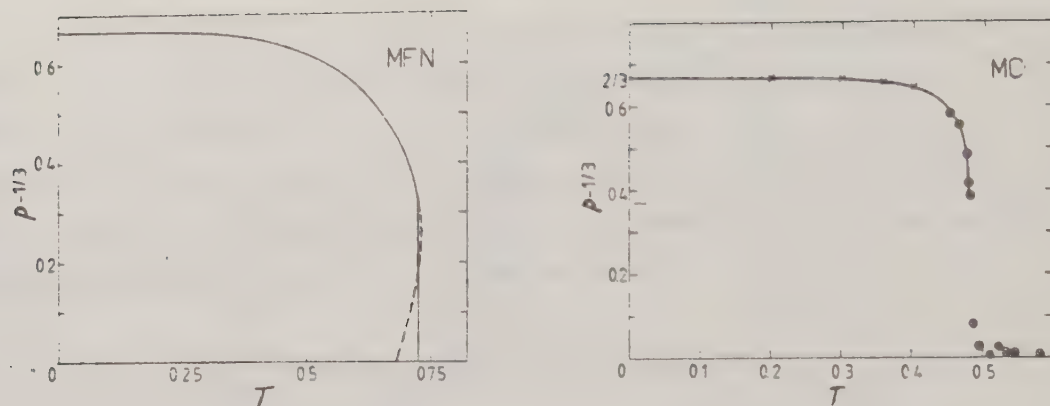


Abb. 5.15 Ordnungsparameter ( $P^{-1/3}$ ) auf der 1/5-Linie gegen  $T$  nach der MFN und nach MC-Simulationen. Die Temperaturskala und die bei der Auftragung der MC-Resultate verwendeten Symbole sind wie in 5.13 gewählt.

Als Startkonfigurationen in den MC-Rechnungen wurden bei Simulationen im Hochtemperaturast völlig ungeordnete und einfach F-geordnete Gitterzustände als Startkonfigurationen verwendet. Bei Rechnungen bei tiefen Temperaturen wurden außerdem noch planare F-Zustände benutzt, also Grundzustände aus z.B. in  $|X\rangle$  und  $|Y\rangle$  perfekt ferro geordneten x-y-Ebenen, deren Polarisierung sich entlang der z-Richtung abwechselt (AFP-Zustände). Unterhalb der Ordnungstemperatur findet man in den mit AFP-Zuständen begonnenen Simulationen keinerlei Anzeichen, daß die nach den Reihenentwicklungen (siehe Anhang B) theoretisch metastabile AFP-Phase in die stabile einfache F-Lösung übergeht. Dies überrascht allerdings nicht, denn nach den Reihenentwicklungen sind nur geringe Differenzen in den freien Energien zu erwarten. Auch im größten für diese Parameter simulierten Gitter aus  $15^3$  Ionen ist der Unterschied in den freien Energien an  $T_k$  nach den Entwicklungen aus Anhang B nur von der gleichen Größenordnung wie  $E_2$ , und das entspricht dem Energiebeitrag eines NN-Paares im Gitter.

### 5.2.7.3 Kategorie 3 : Ordnungsverhalten auf der 1/2-Linie

Die 1/2-Linie wurde aus der Kategorie 3 ausgewählt, weil das Modell in den ebenfalls in Frage kommenden Regionen 3 und 3/4 qualitativ ähnlich wie das antiferromagnetische Potts Modell mit drei Einstellmöglichkeiten ordnet, das bereits in Kapitel 4 detailliert behandelt wurde.

Nach den MFN-Rechnungen wird auf der 1/2-Linie eine langreichweitig geordnete Lösung mit einem Phasenübergang erster Ordnung stabil, die ähnlich wie die in 5.2.7.2 erwähnte AFP-Struktur aufgebaut ist und die bereits in Abschnitt 5.2.5 kurz diskutiert wurde. Statt ferro geordneter Koordinatenebenen mit verschiedener Polarisierung wechseln sich auf der 1/2-Linie z.B. x-y-Ebenen entlang der z-Richtung ab, in denen die Ionen entweder den Zustand  $|Z\rangle$  einheitlich bevorzugt besetzen oder vermeiden. So entsteht bei  $T = 0$  in MFN eine Struktur, in der die Ionen in jeder zweiten Koordinatenebene bevorzugt die Zustände  $|X\rangle$  und  $|Y\rangle$  gleichwahrscheinlich annehmen, und dies entspricht einer Nullpunktsentropie pro Ion von  $(1/2)k_B \ln 2$ . Das sind aber nicht alle Grundzustände, denn in den Ebenen, in denen nach der MFN bei  $T = 0$  die Ionen nur die Zustände  $|X\rangle$  und  $|Y\rangle$  zur Auswahl haben, ist z.B. auch der dritte Bahnzustand erlaubt, wenn dies nur die Zustände der NN-Ionen zulassen<sup>\*)</sup>. Solche Korrelationen sind in MFN nicht berücksichtigt, und folglich sind wie bei antiferromagnetischen Potts Modellen auch bei tiefen Temperaturen noch Korrekturen zur MFN zu erwarten.

---

<sup>\*)</sup>

1/2-Parameter gehören zu den sog. "Bond-Regelfällen", die in Abschnitt 5.1 definiert wurden. Die bei  $T = 0$  auf der 1/2-Linie verbotenen Paarzustände sind vom Typ  $\beta$ . Damit sind im Grundniveau alle Paarzustände erlaubt, mit Ausnahme derjenigen, bei denen die Zustände von NN-Ionen nicht gleich und nicht entlang der Paarachse orientiert sind (vgl. Tab. 5.1). Folglich kann auch in den x-y-Ebenen, in denen nach der MFN bei  $T = 0$  der Zustand  $|Z\rangle$  verboten ist, dieser Zustand durchaus angenommen werden, wenn nur die NN in x-Richtung im Zustand  $|X\rangle$  und die NN in y-Richtung im Zustand  $|Y\rangle$  sind.

Bei höheren Temperaturen beschreibt die MFN die Modelleigenschaften wieder qualitativ richtig, und insbesondere bestätigen deutliche Hystereseeffekte in der mit MC-Methoden berechneten Energie den von der MFN vorhergesagten diskontinuierlichen Charakter der Phasenumwandlung (keine Abbildung).

Um zunächst im Rahmen der MFN einen Ordnungsparameter zu definieren, der aber auch mit MC-Methoden einfach zu berechnen ist, ist es wegen der etwas komplizierten räumlichen Anordnung der Bahnmomente bequemer, statt Besetzungswahrscheinlichkeiten für Einionenzustände Wahrscheinlichkeiten für Würfelzustände zu verwenden. Jedem der Würfelzustände im MFN-Grundniveau kann man eindeutig eine Vorzugsrichtung über die Orientierung der Zustände der nicht freien Ionen zuordnen<sup>\*)</sup>. Sei  $P_Q$  die Wahrscheinlichkeit im Gitter, einen Würfel mit niedrigster Würfelenergie und mit Vorzugsrichtung  $|Q\rangle$  zu finden, und sei  $Q^*$  die Vorzugsrichtung, die man am häufigsten antrifft, dann ist

$$OP^{1/2} = (3/2) \left( P_{Q^*} - (1/3) \sum_{Q=X,Y,Z} P_Q \right) \quad (5.20)$$

ein geeigneter Ordnungsparameter, der im MFN-Grundniveau sättigt und in der ungeordneten Phase verschwindet.

Wie der Vergleich der Temperaturabhängigkeiten des in MFN und mit MC-Methoden berechneten Ordnungsparameters (Abb. 5.16) zeigt, nimmt  $OP^{1/2}$  nach diskontinuierlich einsetzenden langreichweitiger Ordnung nur in MFN den Maximalwert 1 bei  $T \rightarrow 0$  an. Der tatsächliche  $T = 0$  Wert von  $OP^{1/2}$  wird hingegen durch Korrelationen nach der extrapolierten MC-Kurve etwas abgesenkt (auf 0.95). Die MFN-Beschreibung des Ordnungsverhaltens bei tiefen Temperaturen ist damit trotz der vernachlässigten Korrelationen auf der 1/2-

---

<sup>\*)</sup> Nach Tabelle 5.6 können außer den nicht freien Ionen auch die vier "freien Ionen" alle den gleichen Bahnzustand annehmen, aber die nicht freien Ionen sind dadurch ausgezeichnet, daß ihr Bahnzustand senkrecht zu der ihnen besetzten Würfelfläche orientiert ist.

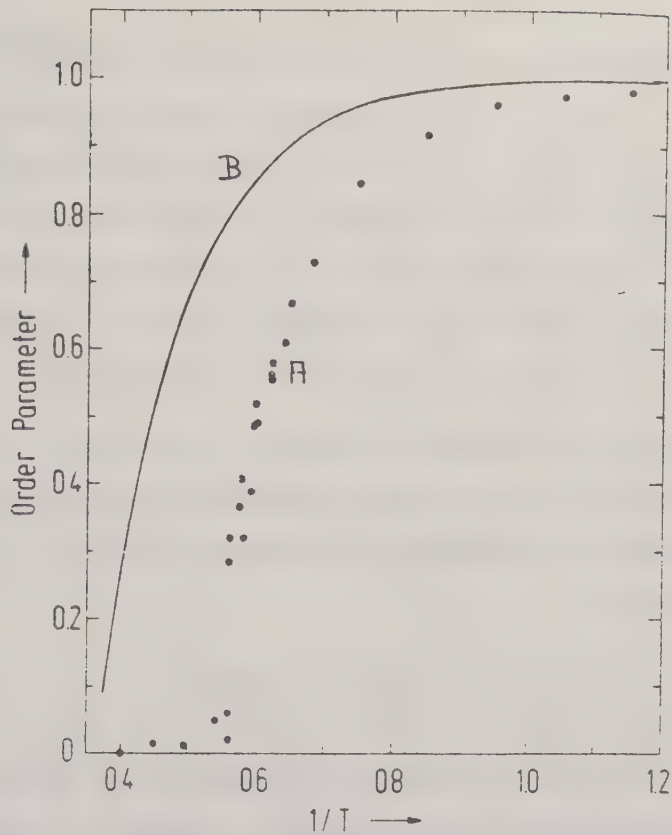


Abb. 5.16 Ordnungsparameter  $OP^{1/2}$  nach (5.21) gegen inverse dimensionslose Temperatur nach der MFN (B) und nach MC-Rechnungen (A) für Kopplungsparameter von der 1/2-Linie:  $E_2 = -E_\alpha = 1$ . Kreise und Sterne sind Mittelwerte aus Simulationen von Gittern aus  $10^3$  bzw.  $12^3$  Ionen. Gemittelt wurde stets über 500 MCS/Ion. Als Startkonfigurationen wurden immer ungeordnete Zustände verwendet, wobei die Resultate für den Tieftemperaturast durch schrittweises Abkühlen aus der Hochtemperaturlösung erzielt wurden.

Linie sehr gut und ist etwa von gleicher Qualität wie im Falle des antiferromagnetischen Potts Modells mit drei Zuständen pro Ion. Dies wird zusätzlich durch die gute Übereinstimmung der MC-Abschätzung für die Nullpunktsentropiedichte

$$S(0)^{MC} = 0.369 \pm 0.002 \quad (k_B=1)$$

mit dem MFN-Wert  $S(0)^{MFN} = (\ln 2)/2 = 0.347$  bestätigt (Potts Modell:  $S(0)^{MC} = 0.376$ ;  $S(0)^{MFN} = (\ln 2)/2$ ).

#### 5.2.7.4 Kategorie 4 : Monte Carlo Resultate für Sektor 4

Das Ordnungsverhalten des GOSX Modells in Sektor 4 ist besonders interessant, weil hier die Nullpunktsentropiedichte in einem perfekt langreichweitig geordneten Grundniveau endlich bleibt. Als Beispiel für die Ordnungstendenzen und die Phasenübergänge, die man in diesem Sektor typischerweise findet, wird  $E_\alpha = -E_2 = 1$  ( $\emptyset = 135^\circ$ ) betrachtet.

Abbildung 5.17 zeigt zunächst die MC-Kurve für  $U(1/T)$ . Offensichtlich gibt es einen diskontinuierlichen Phasenübergang, der nach der Temperaturintegrationsmethode (vgl. Abschnitt 3.3) bei

$$T_k = 1.785 \pm .003 k_B$$

stattfindet. Um einen Ordnungsparameter zu definieren, wird ausgenutzt, daß im Grundniveau die "freien" Ionen auf einem von vier möglichen, sich durchdringenden BCC Untergittern angeordnet sind. Da jedes freie Ion nach 5.1.2.3 eindeutig an der Orientierung der Bahnzustände der NN-Ionen identifiziert werden kann, läßt sich die Besetzungswahrscheinlichkeit des "freien Ionenzustands"  $|f\rangle$  auf allen vier BCC Untergittern ermitteln. Sei  $p_f^j$  die Wahrscheinlichkeit, den Zustand  $|f\rangle$  auf dem Untergitter  $j = 1, 2, 3, 4$  anzutreffen, und sei  $j^*$  der Index des ausgezeichneten Untergitters, auf dem bei  $T = 0$  alle freien Ionen sitzen, dann ist

$$OP^4 = (4/3) \left( p_f^{j^*} - (1/4) \sum_{j=1}^4 p_f^j \right) \quad (5.21)$$

ein geeigneter Ordnungsparameter, der in der ungeordneten Phase verschwindet. Das Temperaturverhalten von  $OP^4$  nach MFN und MC-Rechnungen ist in 5.18 abgebildet. Die Übereinstimmung von MC- und MFN-Kurve ist insbesondere bei tiefen Temperaturen sehr zufriedenstellend. Dies ist im Einklang damit, daß hier alle kurzreichweitigen Korrelationen verschwinden. Die endliche Entropiedichte bei  $T \rightarrow 0$  entsteht nicht durch kurzreichweitige Ordnung, sondern rührt von den

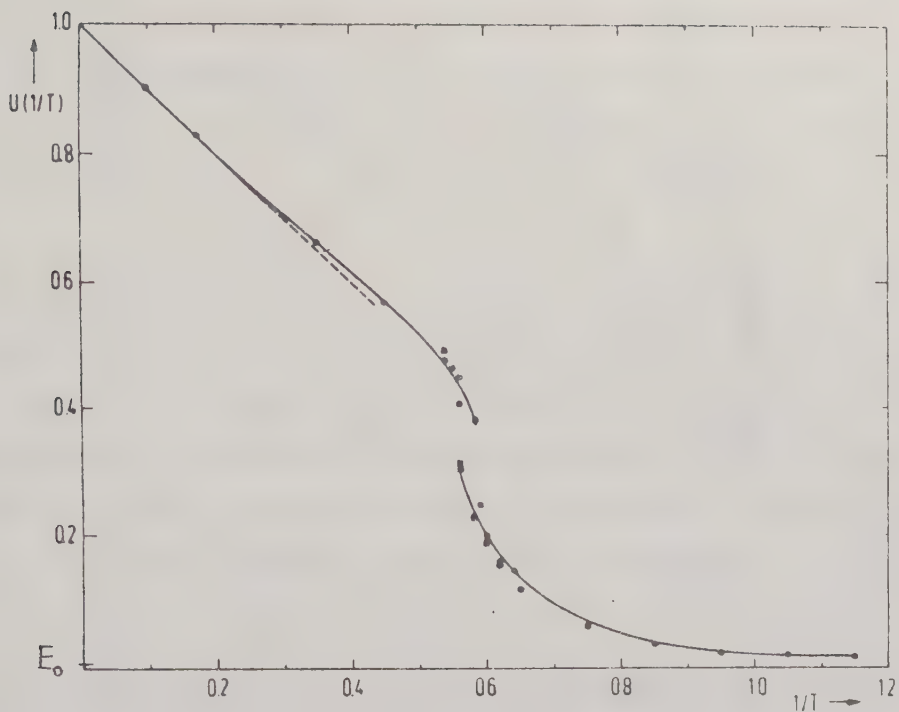


Abb. 5.17 Inneren Energie für  $E_\alpha = -E_2 = 1$  (Sektor 4) gegen inverse Temperatur  $1/T$  in dimensionslosen Einheiten nach MC-Rechnungen. Simuliert wurden Gitter aus  $12 \times 12 \times 12$  Ionen bei einer Mittelungsdauer von 500 MCS/Ion. Kreise sind Ergebnisse aus Rechnungen mit ungeordneten Startkonfigurationen, und Sterne sind Energiemittelwerte aus Simulationen, die mit perfekt langreichweitig geordneten Grundzuständen begonnen wurden. Durchgezogene und gestrichelte Linien, wie üblich, sind Ausgleichskurven bzw. Hochtemperaturentwicklungen für  $U(1/T)$  nach  $T^{-1}$  bis zur linearen Ordnung.  $E_0$  bezeichnet die Grundzustandsenergie pro Ion:  $E_0 = 1/8$ .

freien Ionen her, die für tiefe Temperaturen voneinander statistisch unabhängig werden und jeden der drei Bahnzustände annehmen können.

Die Unstetigkeit an der Ordnungstemperatur in der MC-Kurve, ist ein weiteres Indiz für den diskontinuierlichen Charakter der Phasenumwandlung. Die aus  $OP^4(1/T)$  abgeschätzte MC-Übergangstemperatur ist mit der aus  $U(1/T)$  bestimmten Ordnungstemperatur konsistent. Die kleinen positiven Werte von  $OP^4$ , die für  $T > T_k$  bei MC-Rechnungen auftreten, sind wieder Endlichkeitseffekte, die dadurch verstärkt werden, daß  $OP^4$  wie der Ordnungsparameter auf der  $1/5$ -Linie keine negativen Werte annehmen kann.

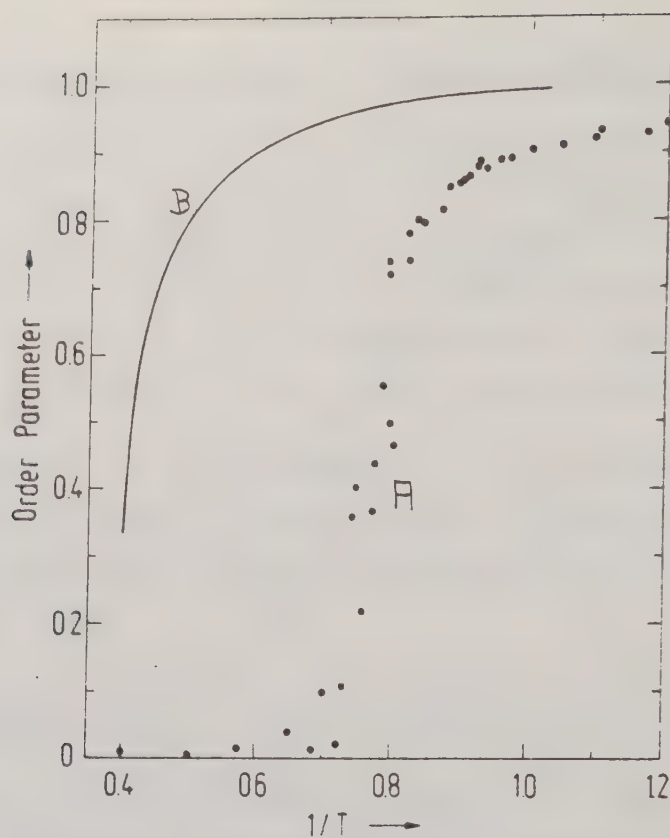


Abb. 5.18 Ordnungsparameter  $OP^4$  für  $E_\alpha = -E_2 = 1$  (Sektor 4) nach (5.21) aus MC- (A) und MFN-Rechnungen (B) gegen inverse Temperatur. Temperaturskala und Symbole sind die gleichen wie in Abb. 5.17.

### 5.3 Zusammenfassung und Schlußbemerkungen zum GOSX Modell

Das GOSX Modell beschreibt Kopplungen zwischen Ionen mit kubischen Triplett-Bahnzuständen, die auf einem SC-Gitter angeordnet sind. Der Modell Hamiltonoperator ist die allgemeinste semiklassische NN-Kopplung, die mit der Gittersymmetrie verträglich ist. Das Modell enthält zwei Kopplungsparameter  $E_\alpha$  und  $E_2$ , und die Parameterebene zerfällt in mehrere Regionen, in denen sich das Modell unterschiedlich verhält. Das GOSX Modell beschreibt Kopplungen zwischen elektronischen Zuständen von bahnentarteten Ionen, die durch sehr verschiedene physikalische Mechanismen zustande kommen, und ein zur GOSX Kopplung isomorphes Modell ist schließlich von Höck et al. (1978) zur Beschreibung struktureller Phasenübergänge eingeführt worden, die nicht elektronischen Ursprungs sind und durch gekoppelte Verzerrungen von quasi isolierten Ionenkomplexen im Gitter entstehen.

Formal kann das GOSX Modell als natürliche Verallgemeinerung des 3-Zustands Potts Modells auf Systeme aufgefaßt werden, in denen die Ionen räumlich gerichtete Zustände besitzen. In solchen Systemen hängt nämlich die Paarenergie i.a. nicht mehr nur davon ab, ob die Zustände der beiden Ionen gleich oder verschieden sind, sondern auch davon, wie die Zustände benachbarter Ionen relativ zueinander ausgerichtet sind. Wenn die Bahnzustände aber mit bestimmten Raumrichtungen verknüpft werden, entlang der sie bevorzugt koppeln, ändert sich gegenüber dem Potts Modell i.a. die Entartung wie auch die Anzahl der Energieniveaus der NN-Paare im Gitter. Deshalb weicht auch i.a. das Ordnungsverhalten des GOSX Modells qualitativ vom thermodynamischen Verhalten der ferro oder der antiferro Variante des 3-Zustands Potts Modells ab. Dies wurde bisher noch nicht bemerkt, weil man sich (Höck et al. 1978) im wesentlichen auf spezielle Parameterregionen beschränkt hat, in denen das GOSX Modell ähnlich wie das 3-Zustands Potts Modell mit ferro- bzw. antiferromagnetischer Kopplungskonstante ordnet. Untersucht man aber die thermodynamischen Eigenschaften des Modells im gesamten Parameterraum mit exakten Methoden, Reihenentwicklungen

gen, mit der Molekularfeldnäherung und mit Monte Carlo Computerexperimenten, so findet man insgesamt zehn Parameterregionen (fünf Sektoren und fünf Linien) mit jeweils verschiedenen Grundniveaueigenschaften und acht verschieden langreichweitig geordneten Phasen.

Mit zwei Ausnahmen sind die verschiedenen Grundniveaus so hoch entartet, daß die Anzahl der Grundzustände im unendlichen Gitter divergiert. Die Ausnahmen sind Sektor 1, in dem das Modell wie das ferromagnetische Potts Modell in einem von drei einfachen ferro Zuständen ordnet und Sektor 5, in dem die sechs Grundzustände des Gitters aus perfekt ferro geordneten Ebenen mit regelmäßiger Stapelfolge bestehen.

Auf der  $1/5$ -Linie und im Sektor 2 findet man ein Verhalten, das qualitativ ähnlich zu dem des antiferromagnetischen Ising Modells auf dem FCC Gitter ist (Danielian 1964, Mackenzie und Young 1981). Die exakten Grundzustände sind beliebige Stapelfolgen von perfekt geordneten Ebenen, was im unendlichen Gitter zu divergierenden Entartungen aber zu verschwindenden Nullpunktsentropiedichten führt. Infinitesimale Temperaturen genügen jedoch bereits, um die eindimensionale Unordnung bei  $T = 0$  zum Verschwinden zu bringen und entlang aller drei Koordinatenachsen langreichweitig geordnete Phasen zu stabilisieren. Dieses Verhalten ist besonders deshalb bemerkenswert, weil hier durch kurzreichweitige Korrelationen die langreichweitige Ordnung verstärkt wird, während üblicherweise solche Korrelationen genau den gegenteiligen Effekt haben (vgl. z.B. das Tieftemperaturverhalten des antiferromagnetischen Potts Modells in Kap. 4).

In den verbleibenden Parameterregionen verschwindet die Nullpunktsentropiedichte im unendlichen Gitter nicht mehr, und man erwartet nach den Untersuchungen von antiferromagnetischen Potts Modellen, daß kurzreichweitige Ordnung bei der Minimierung der Kopplungsenergie wichtig wird. Dies trifft zwar meistens zu, aber in zwei speziellen Parameterregionen (4 und  $4/5$ ) konnte bewiesen werden, daß trotz endlicher Nullpunktsentropie pro Ion das Grundniveau des unendlichen Gitters perfekt langreichweitig in einer periodischen Unter-

gitterstruktur geordnet ist und daß folglich alle kurzreichweitigen Korrelationen bei  $T = 0$  verschwinden. In beiden Regionen beträgt die Nullpunktsentropiedichte im thermodynamischen Limes exakt  $(1/4) \ln 3$  und die hohe Entartung kommt dadurch zustande, daß für  $T \rightarrow 0$  die Ionen auf einem BCC Untergitter "frei werden", d.h. alle drei Bahnzustände unkorreliert voneinander annehmen können. (Für die 4/5-Linie gelten diese Aussagen allerdings nur in sehr guter Näherung.) Auch für die Regionen 4 und 4/5 läßt sich wie in Sektor 3 und auf der 1/5-Linie ein "regelmäßig frustriertes Ising System" (Liebmann 1984) angeben, das qualitativ ähnliches Verhalten zeigt. Es ist das von Nagai et al. (1985) untersuchte "teilweise frustrierte Ising Modell auf dem SC-Gitter", bei dem in jeder Elementarzelle ferro- und antiferromagnetische NN-Kopplungen in bestimmter regelmäßiger Weise so angeordnet sind, daß hier ebenfalls bei  $T = 0$  ein Untergitter von Ising Spins entsteht, die sich völlig beliebig einstellen können.

Auf der 1/2-Linie, in Sektor 3, auf der 3/4- und der 2/3-Linie hingegen, verschwinden die kurzreichweitigen Korrelationen auch im Grundniveau nicht, sondern werden - wie der Vergleich zwischen Molekularfeld- und Monte Carlo Abschätzungen für die Nullpunktsentropie zeigt - in der obigen Reihenfolge zunehmend bei der Minimierung der Gitterenergie wichtig. In den ersten drei Fällen findet man langreichweitige Ordnung, die sich mit periodischen Untergitterschemata in guter Näherung beschreiben läßt, aber auf der 2/3-Linie, auf der die Entropie bei  $T = 0$  noch 54% des Wertes bei  $T = \infty$  beibehält, gibt es keinen Phasenübergang und keine langreichweitige Ordnung. Selbst bei  $T = 0$  fällt die Paarkorrelationsfunktion weiter exponentiell mit dem Abstand ab, ein Verhalten das man bei frustrierten Ising Systemen als "Superfrustration" (Süto 1981) bezeichnet. Die langreichweitig geordnete Phase fehlt auf der 2/3-Linie, aber nicht wegen Frustrationseffekten, sondern - wie bei antiferromagnetischen Potts Modellen mit genügend vielen Zuständen pro Ion - durch die zur Frustration entgegengesetzten Satiationsseffekte. Diese Effekte treten auf, wenn es nicht nur möglich sondern viel zu einfach ist, alle Paarener-

gien im Gitter zu minimieren. Während das 3-Zustands anti-ferro Potts Modell noch bei relativ hohen Temperaturen langreichweitig ordnet, werden die Satiationsseffekte auf der 2/3-Linie durch die für das GOSX Modell typische Verknüpfung zwischen Energie von Paarzuständen und der Ausrichtung der Paarachse wesentlich verstärkt: auf der 2/3-Linie können die Bahnzustände nur zu NN-Ionen in einer kartesischen Richtung koppeln und diese zusätzliche Auswahlregel macht acht der neun Paarzustände zu Grundzuständen (zum Vergleich: beim antiferro Potts Modell gibt es drei angeregte Paarzustände).

Die durch die verschiedenen Grundniveaueigenschaften vorgegebene Aufteilung der Parameterebene bleibt auch bei endlichen Temperaturen noch weitgehend bestehen. Den verschiedenen geordneten Grundniveaus läßt sich jeweils eine langreichweitig geordnete Phase zuordnen. Sonderfälle sind die 3/4-Linie, auf der das Modell wie in Sektor 3 ordnet und die beiden Regionen mit eindimensionaler Unordnung bei  $T = 0$  : In Sektor 2 gibt es bei tiefen endlichen Temperaturen zwei verschiedene Arten von langreichweitiger Ordnung, und auf der 1/5-Linie findet man die gleiche einfach ferro geordnete Phase wie in Sektor 1. Da auf den Linien die Grundniveauentartungen immer höher sind als in den angrenzenden Sektoren, besitzen die auf Linien stabilen geordneten Phasen i.a. eine höhere Entropie als die benachbarten Sektorenphasen. Der günstigere Entropieterm stabilisiert die Linienphasen auch für Kopplungsparameter aus den angrenzenden Sektoren, sobald die Temperatur nur hoch genug ist, um den Unterschied in der Energie auszugleichen. So entsteht ein Phasendiagramm mit sehr reichhaltiger Struktur. Die Linienregionen im Parameterraum sind damit bei endlichen Temperaturen noch wichtiger als bei der Diskussion der Grundniveaueigenschaften und dürfen deshalb nicht - wie in den bisherigen Untersuchungen (Höck et al. 1978) - ignoriert werden. Die in Molekularfeldnäherung und mit Monte Carlo Methoden berechneten Phasendiagramme sind mit Ausnahme von Kopplungsparametern aus der Umgebung der 2/3-Linie in bemerkenswert guter Übereinstimmung, sowohl bezüglich der Ordnung der auftretenden Phasenübergänge als auch in der Struktur der verschiedenen stabilen geordneten Phasen.

Von den verschiedenen in diesem Kapitel verwendeten Methoden sind wegen weiterer Anwendungsmöglichkeiten die Lösungsverfahren bei der Behandlung des Modells in Molekularfeldnäherung besonders wichtig. Es konnte bewiesen werden, daß man das Molekularfeldproblem bei beliebigen Modellen mit NN-Kopplung auf dem SC-Gitter immer auf das Molekularfeldproblem eines Elementarwürfels mit periodischen Randbedingungen reduzieren kann, wenn die Einionenoperatoren im Modell bestimmten, nicht sehr einschränkenden Symmetrieforderungen genügen. Durch Kombination der Würfellösungen zu minimaler freier Energie, lassen sich alle stabilen Molekularfeldlösungen für das Gitter aufbauen. Die Würfelformulierung des Molekularfeldproblems ist besonders dann hilfreich, wenn das Modell bei  $T = 0$  nicht exakt gelöst werden kann, weil durch kurzreichweitige Korrelationen hohe Grundniveauentartungen entstehen und folglich die räumliche Anordnung der ionischen Momente im Gitter nicht exakt bekannt ist, wie z.B. auf der 3/4-Linie des GOSX Modells. Da sich das Würfelproblem auch in solchen Fällen bei  $T = 0^+$  durch Aufsuchen der "freien Ionenverteilung" zu maximaler Nullpunktsentropie analytisch lösen läßt, kann man auch dann absolut stabile Molekularfeldlösungen für das Gitter berechnen, wenn das Modell nicht mehr perfekt langreichweitig ordnet. Da man sich bei der Würfelmethode nicht - wie üblich - auf periodische Untergitterstrukturen beschränkt, in denen sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten der ionischen Zustände wiederholen, sind auch Gitterlösungen mit fehlender Periodizität möglich. Solche Molekularfeldlösungen, die z.B. in einer Raumrichtung aperiodisch sind, findet man beim GOSX Modell in Sektor 2 und auf der 1/5-Linie. Abschließend sei aber darauf hingewiesen, daß man in Molekularfeldnäherung, auch bei dieser allgemeinen Auswertung, immer die langreichweitigen Ordnungstendenzen überschätzt und stets einen Phasenübergang findet.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden die geordneten Phasen und die zugehörigen Phasenübergänge bei zwei semiklassischen Modellen mit NN-Kopplung auf dem SC-Gitter untersucht:

1. Beim  $q$ -Zustands antiferromagnetischen Potts Modell mit  $q = 3, 4, 5$  und  $6$  Einstellmöglichkeiten pro Gitterplatz;
2. beim GOSX Modell mit drei gerichteten Bahnzuständen pro Ion. Kommt es beim Potts Modell für die Paarenergie nur darauf an, ob die Zustände der Ionen gleich oder verschieden sind, so sind die ionischen Zustände beim GOSX Modell zusätzlich mit bestimmten Raumrichtungen verknüpft, entlang der die Zustände bevorzugt koppeln.

Bisher ging man davon aus, daß das antiferromagnetische Potts Modell auf dem einfach kubischen Gitter nur bis einschließlich  $q = 4$  mit einer kontinuierlichen Phasenumwandlung langreichweitig ordet. Durch Berechnung einer Korrelationslänge aus neuen Monte Carlo Daten konnte aber gezeigt werden, daß auch im  $q = 5$  Modell die Fluktuationen kritisch werden. Die kontinuierliche Phasenumwandlung findet allerdings im Vergleich zu  $q = 4$  erst bei sehr tiefen Temperaturen statt. Mit dieser Methode konnte außerdem überzeugend bestätigt werden, daß für  $q = 6$  die langreichweitig geordnete Phase fehlt.

Eine vollständige Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften des GOSX Modells für alle Kopplungsparameter zeigt, daß das Ordnungsverhalten dieses Modells vielseitiger ist, als bisher bekannt war. Außer Fällen, in denen sich das Modell wie das  $q = 3$  Potts Modell mit antiferro- bzw. ferromagnetischer Kopplung verhält, gibt es z.B. Kopplungsparameter, für die sich die Modelleigenschaften in enge Analogie zur frustrierten Ising Systemen setzen lassen. Man findet eine Vielzahl von verschiedenen geordneten Phasen, kontinuierliche und diskontinuierliche Phasenum-

wandlungen, multikritisches Verhalten und einen speziellen Satz von Kopplungsparametern, für die das Modell - wie das  $q = 6$  Potts Modell - nicht ordnet und für die auch im Grundniveau die Paarkorrelationsfunktion nach einem Potenzgesetz abfällt. Diese Vielfalt der Eigenschaften macht das GOSX Modell als abstraktes Modell der statistischen Physik auch für weitere Untersuchungen interessant.

Während man das Fehlen langreichweitig geordneter Phasen bei Ising Systemen als Folge von Frustrationseffekten interpretiert, läßt sich die fehlende langreichweitige Ordnung beim Potts und GOSX Modell auf den zur Frustration entgegengesetzten Satiationsseffekt zurückführen: Weil hier jedes Ion mehr als zwei Zustände hat, gibt es nicht nur Gitterzustände, in denen jede Paarenergie minimal ist, sondern viel zu viele. Wenn die Grundzustandsentartung hoch genug ist, fehlen langreichweitig geordnete Phasen, da zur Minimierung der Kopplungsenergie kurzreichweitige Ordnung genügt.

Gerade in Modellfällen, bei denen kurzreichweitige Korrelationen auch bei tiefen Temperaturen wichtig bleiben, ist die korrekte Durchführung der Molekularfeldnäherung nicht immer trivial. In Kapitel 5 wurde aber bewiesen, daß sich die stabilen Molekularfeldlösungen für das Gitter aus Lösungen für das Molekularfeldproblem eines elementaren Würfels aufbauen lassen. Diese Reduktion auf einen Würfel erlaubt eine vollständige und systematische Suche nach den optimalen Molekularfeldlösungen, auch dann, wenn die Anordnung der ionischen Momente im Gitter nicht offensichtlich ist. Dies ist eine der in dieser Arbeit entwickelten Methoden mit über das GOSX und das Potts Modell hinausgehenden Anwendungsmöglichkeiten. Die andere Methode ist die Bestimmung von kritischen Temperaturen aus Monte Carlo Daten durch geeignete Extrapolationen der reziproken Korrelationslänge, die Untersuchungen von Modellen auf kontinuierliche Phasenübergänge auch dann ermöglicht, wenn die Ordnungstemperaturen unterhalb des Temperaturbereichs liegen, der direkt mit Monte Carlo Rechnungen zugänglich ist.

## ANHANG A : Markow Ketten und die Theorie des "Importance Sampling"

In diesem Anhang wird gezeigt, daß mit der von Metropolis und Mitarbeitern eingeführten Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen  $\underline{X}_j$  und  $\underline{X}_{j+1}$  eine Markow Kette entsteht, in der sich die Verteilung der Zustände  $\Pi(\underline{X}_j)$  asymptotisch an die kanonische Verteilungsfunktion  $\exp(-\beta H(\underline{X}_j))/Z = P_{eq}(\underline{X}_j)$  annähert ( $\beta = 1/k_B T$ ). Da in der kanonischen Verteilung jeder Zustand eine positive, eindeutige Wahrscheinlichkeit besitzt, müssen die Metropolis Übergangswahrscheinlichkeiten notwendigerweise auf Markow Ketten mit folgenden Eigenschaften führen (Notation nach Feller 1950):

- i) In der Markow Kette müssen alle Zustände, die das System annehmen kann, mit positiver Wahrscheinlichkeit auftreten. Eine Markow Kette, in der alle Zustände, die möglich sind, auch mit endlicher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, wird als "ergodisch" bezeichnet.
- ii) Damit die Verteilung der Zustände eindeutig, also unabhängig vom Anfangszustand  $\underline{X}_1$  wird, müssen in der Kette Korrelationen mit  $\underline{X}_1$  verschwinden. Dies ist nur in unendlich langen Ketten der Fall, in denen sich zudem die Zustände nicht periodisch wiederholen dürfen.

Damit eine unendliche "aperiodische" Markow Kette ergodisch bleibt, muß jeder Zustand "positiv" sein, d.h. nach endlich vielen Übergängen wieder auftreten, da sonst die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten bestimmter Zustände verschwindet, wenn die Kettenlänge divergiert. Damit die Kette nur aus positiven Zuständen besteht, müssen sich mit den vorgegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten alle Zustände auseinander mit endlich vielen Übergängen generieren lassen. Ist dies der Fall, wird die Kette als "irreduzibel" bezeichnet. In solchen irreduziblen, aperiodischen Markow

Ketten mit positiven Zuständen genügen die Verteilungsfunktionen  $\Pi(\underline{X}_j)$  und die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W(\underline{X}_i \rightarrow \underline{X}_j) = W_{ij}$  den Bedingungen (Feller 1950, Hammersley und Handscomb 1967):

$$\sum_i \Pi(\underline{X}_i) = 1 \quad \Pi(\underline{X}_j) > 0 \quad \forall j \quad (A.1)$$

$$\Pi(\underline{X}_j) = \sum_i \Pi(\underline{X}_i) W_{ij} \quad .$$

Umgekehrt gilt für jeden Satz von Übergangswahrscheinlichkeiten  $\{W_{ij}\}$ , der auf eine aperiodische irreduzible Markow Kette führt und der mit einer Menge von Zahlen  $\{\Pi(\underline{X}_j)\}$  die Bedingungen aus (A.1) erfüllt, daß die zugehörige Kette ergodisch ist, die Zahlen  $\Pi(\underline{X}_j)$  eindeutig sind und die Verteilung der Zustände  $\{\underline{X}_j\}$  in der Markow Kette angeben (Hammersley und Handscomb 1967). Folglich treten in jeder irreduziblen aperiodischen Markow Kette deren Übergangswahrscheinlichkeit

$$\Pi(\underline{X}_j) = P_{eq}(\underline{X}_j) = \sum_i P_{eq}(\underline{X}_i) W_{ij} \quad (A.2)$$

erfüllt, die  $\underline{X}_j$  gemäß ihrer kanonischen Wahrscheinlichkeit auf. Von besonderer praktischer Bedeutung ist dabei, daß in (A.2) die Zustandssumme in  $P_{eq}$  wegdividiert werden kann. Damit kann in die gesuchten Übergangswahrscheinlichkeiten  $\{W_{ij}\}$  nur das Verhältnis

$$P_{eq}(\underline{X}_i)/P_{eq}(\underline{X}_j) = \exp \left( -(H(\underline{X}_i) - H(\underline{X}_j))/k_B T \right)$$

eingehen, das für semiklassische Modelle problemlos berechnet werden kann.

Die von Metropolis und Mitarbeitern vorgeschlagenen  $\{W_{ij}\}$  setzen sich aus Übergangswahrscheinlichkeiten für eine symmetrische<sup>\*)</sup>, irreduzible und aperiodische Markow

---

\*) "Symmetrisch" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die  $W_{ij}^*$  außer  $W_{ij}^* > 0$  und  $\sum_j W_{ij}^* = 1$  auch  $W_{ij}^* = W_{ji}^*$  erfüllen, also, daß die Wahrscheinlichkeit für Übergänge zwischen  $\underline{X}_i$  und  $\underline{X}_j$  in beiden Richtungen gleich, "symmetrisch", ist.

Kette  $\{W_{ij}^*\}$ , und Gewichtungsfaktoren  $P_{eq}(\underline{X}_i)/P_{eq}(\underline{X}_j)$  zusammen:

$$i \neq j : W_{ij} = \begin{cases} W_{ij}^* P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) & ; P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) < 1 \\ W_{ij}^* & ; P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) \geq 1 \end{cases}$$

$$i = j : W_{i,i} = W_{i,i}^* + \sum_j' W_{ij}^* \left( 1 - P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) \right),$$

(A.3)

wobei in  $\Sigma'$  nur über Zustände summiert wird, die  $P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) < 1$  erfüllen. Da die  $\{W_{ij}^*\}$  per Voraussetzung eine irreduzible aperiodische Markow Kette von Zuständen  $\underline{X}_i$  generieren, tun dies auch die Metropolis Übergangswahrscheinlichkeiten  $\{W_{ij}\}$  aus (A.3). Allerdings darf die Energiedifferenz  $H(\underline{X}_j) - H(\underline{X}_i)$  nicht divergieren, da sonst  $W_{ij} \propto e^{-\beta(H(\underline{X}_j) - H(\underline{X}_i))}$  für  $H(\underline{X}_j) > H(\underline{X}_i)$  verschwindet und die Irreduzibilitätsbedingung verletzt wird. Solche Divergenzen treten z.B. in der Abstoßungsenergie harter Scheiben auf. Bei den hier behandelten Gittermodellen sind die Energieunterschiede hingegen stets endlich und daher sind alle  $W_{ij}$  positiv. Die  $W_{ij}$  sind zudem - wie dies für Übergangswahrscheinlichkeiten der Fall sein muß - normiert, denn wenn man die Summe über alle  $j$  für die  $j \neq i$  und  $P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) \geq 1$  gilt, mit  $\Sigma''$  bezeichnet, zeigt die folgende Rechnung, daß

$$\sum_j W_{ij} = W_{ii}^* + \sum_j'' W_{ij}^* + \sum_j' W_{ij}^* \left( 1 - P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) \right)$$

$$+ \sum_j' W_{ij}^* P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i)$$

$$= W_{ii}^* + \sum_j' W_{ij}^* + \sum_j'' W_{ij}^* = W_{ii}^* + \sum_{j \neq i} W_{ij}^*$$

$$= \sum_j W_{ij}^* = 1 \quad (A.4)$$

gilt.

Um zu zeigen, daß in der mit den  $\{W_{ij}\}$  generierten Markow Kette die Zustände tatsächlich asymptotisch gemäß der Boltzmann Verteilung auftreten, muß überprüft werden, ob (A.2) erfüllt ist. Dafür genügt es, wenn die Übergangswahrscheinlichkeiten für alle Zustände der Bedingung der "detaillierten Balance"

$$P_{eq}(\underline{X}_i) W_{ij} = P_{eq}(\underline{X}_j) W_{ji} \quad (A.5)$$

genügen. Dann ergibt sich nämlich mit der Normierungsbedingung  $\sum_j W_{ij} = 1$ ,

$$\sum_i P_{eq}(\underline{X}_i) W_{ij} = \sum_i P_{eq}(\underline{X}_j) W_{ji} = P_{eq}(\underline{X}_j) \sum_i W_{ji} = P_{eq}(\underline{X}_j) \quad (A.6)$$

das gewünschte Resultat. Bleibt also zu zeigen, daß (A.5) erfüllt ist:

Seien als erstes  $i$  und  $j$  die Indizes zweier Zustände mit gleichem Boltzmann Faktor. Dann erfüllen die Übergangswahrscheinlichkeiten nach der Definition (A.3)

$$W_{ij} = W_{ij}^* = W_{ji}^* = W_{ji} \quad , \quad (A.7)$$

und wegen  $P_{eq}(\underline{X}_i) = P_{eq}(\underline{X}_j)$  gilt dann

$$W_{ij} P_{eq}(\underline{X}_i) = W_{ji} P_{eq}(\underline{X}_i) \quad .$$

Ist das Boltzmann Gewicht des Zustands  $\underline{X}_j$  kleiner als das des Zustands  $\underline{X}_i$ , gilt für die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W_{ij}$  und  $W_{ji}$  nach (A.3)

$$\begin{aligned} W_{ij} &= W_{ij}^* P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) = W_{ij}^* P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) \\ &= W_{ji} P_{eq}(\underline{X}_j)/P_{eq}(\underline{X}_i) \end{aligned} \quad (A.8)$$

und für  $P_{eq}(\underline{X}_j) \geq P_{eq}(\underline{X}_i)$  ebenfalls wegen (A.3)

$$W_{ij} = W_{ij}^* = W_{ji}^* = W_{ji} P_{eq}(\underline{X}_j) / P_{eq}(\underline{X}_i) . \quad (A.9)$$

Diese Fallunterscheidung zeigt, daß die "detaillierte Balance" für Übergänge zwischen beliebigen Zuständen erfüllt ist.

Damit genügen die von Metropolis et al. vorge-schlagenen Übergangswahrscheinlichkeiten aus (A.3) der Bedingung (A.2) und führen daher für beliebige  $\{W_{ij}^*\}$  auf irreduzible aperiodische Markow Ketten mit positiven Zuständen, in denen sich die Verteilung der  $\{\underline{X}_j\}$  asymptotisch der a priori unbekannten kanonischen Verteilungsfunktion annähert.

## ANHANG B : Tieftemperaturentwicklungen für die freie Energie bei Modellen mit hoher Grundniveauentartung

Für jeden Grundzustand  $|g\rangle$  eines semiklassischen Modells läßt sich eine partielle Zustandssumme  $Z_g$  definieren, in der alle Zustände berücksichtigt werden, die aus  $|g\rangle$  durch elementare Anregungen erzeugt werden können:

$$Z_g = e^{-E_0/k_B T} + N \sum_j n_j^{(g)} e^{-(E_0 + e_j^{(g)})/k_B T} .$$

Hier bezeichnet  $e_j^{(g)}$  mit  $0 < e_1^{(g)} < e_2^{(g)} < e_3^{(g)} < \dots$  die Anregungsenergie ins  $j$ -te Niveau über dem Grundzustand dessen Energie mit  $E_0$  bezeichnet wird.  $n_j^{(g)}$  ist die Zahl von möglichen Anregungen in dieses Niveau, dividiert durch die Anzahl der Gitterpunkte  $N$ . Logarithmiert man  $Z_g$ , so erhält man die freie Energie der Phase, in der die ionischen Momente wie im Grundzustand  $|g\rangle$  angeordnet sind,  $F_g = -k_B T \ln Z_g$ ;  $F_g$  läßt sich, da bei tiefen Temperaturen nur die niedrigsten Elementaranregungen wichtig sind, durch folgende asymptotische Reihe darstellen (Slawny 1979)

$$F_g/N k_B T = E_0/N k_B T - n_1^{(g)} e^{-e_1^{(g)}/k_B T} - n_2^{(g)} e^{-e_2^{(g)}/k_B T} - \dots$$

(B.1)

Wenn ein Modell nur wenige und auf einfache Art geordnete Grundzustände hat, wie z.B. das Ising Modell, dann ist das Anregungsspektrum für alle Grundzustände identisch. Damit sind alle partiellen Zustandssummen gleich, und alle aus den verschiedenen Grundzuständen entstehenden Phasen sind bezüglich der freien Energie entartet. Im allgemeinen hängt aber das Anregungsspektrum und damit die Reihenentwicklung  $F_g$  vom Grundzustand  $|g\rangle$  ab, über dem angeregt bzw. um den entwickelt wird. Um die stabile Phase bei endlichen Temperaturen zu bestimmen, müssen deshalb in diesen Fällen alle Reihen  $F_g$  für alle Grundzustände aufgestellt und verglichen werden. Bei tiefen Temperaturen genügt der Vergleich der Koeffizienten der Terme zu den niedrigsten Anregungs-

energien in (B.1). Damit die verschiedenen freien Energiereihen tatsächlich existieren, müssen allerdings für das untersuchte Modell die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- 1) Alle Grundzustände müssen explizit bekannt sein und sich geeignet charakterisieren lassen.
- 2) Damit die Reihenentwicklung für  $F_g$  für jeden Grundzustand  $|g\rangle$  wohl definiert ist, dürfen niedrig liegende Elementaranregungen nicht in einen anderen Grundzustand führen.
- 3) Damit man alle Reihen für die verschiedenen  $F_g$  tatsächlich aufstellen kann, dürfen sich die Anregungen mit niedriger Energie von einem gegebenen Grundzustand nur in den Zuständen von wenigen Ionen unterscheiden.

Diese von verschiedenen Autoren aufgestellten Bedingungen (Mackenzie und Young 1981, Bideaux et al. 1981, Slawny 1979) sind im Falle des GOSX Modells in den beiden interessierenden Parameterregionen 1/5 und 2 erfüllt.

### B.1 Entwicklungen auf der 1/5-Linie

Auf dieser Linie ist die Energie des Gitters durch die Anzahl der Typ "1"-Bonds  $N_1$  bestimmt

$$E = (1/2) |E_2| N_1 .$$

Das Grundniveau des Gitters ( $N_1 = 0$ ) wird aus den Zuständen der drei isomorphen planaren F-Strukturen gebildet, in denen sich beispielsweise entlang der z-Achse perfekt im Zustand  $|X\rangle$  oder  $|Y\rangle$  geordnete x-y-Schichten abwechseln. Solange man Elementaranregungen betrachtet, bei denen die Zustände von weniger als vier Ionen gleichzeitig verändert werden, spielt der Grundzustand für die Anregungsenergien

keine Rolle. Erst, wenn Cluster aus vier Ionen angeregt werden, wird die Anregungsenergie von der Stapelfolge der verschiedenen polarisierten Ebenen im betrachteten Grundzustand abhängig. Plaquetten aus vier NN-Ionen, die paarweise in zwei benachbarten ferro geordneten Ebenen liegen, können nämlich, wenn die beiden Ebenen gleich polarisiert sind, so angeregt werden, daß nur acht "1"-Bonds entstehen, während bei verschiedener Polarisierung mindestens zehn dieser Bonds erzeugt werden. Der Entropiegewinn aus solchen 4-Ionenanregungen stabilisiert bei tiefen Temperaturen die Struktur, bei der es die maximale Anzahl von geeigneten Plaquetten in gleich polarisierten NN-Ebenen gibt, und dies ist die einfache F-Struktur, in der alle Ionen den gleichen Bahnzustand annehmen. Formal gesehen ist der  $-e^{-4|E_2|/k_B T}$  Term der erste Term in der Reihe für  $F_g$ , dessen Koeffizient von  $|\lg\rangle$  abhängig ist. In führender Ordnung ist der Unterschied in der freien Energie pro Gitterplatz zwischen einer beliebigen planaren F-Struktur und der einfachen F-Struktur

$$\Delta f/k_B T = (1-n_F) x^4 ,$$

wobei  $x = e^{-|E_2|/k_B T}$  und  $n_F$  den Bruchteil der gleich polarisierten NN-Ebenen bezeichnet. Aus dieser Gleichung folgt, daß bereits eine infinitesimale positive Temperatur ( $T = 0^+$ ) genügt, um die Entartung aller planaren F-Strukturen und damit die eindimensionale Unordnung im Grundniveau aufzuheben. Bei tiefen Temperaturen hat die einfache F-Struktur die niedrigste und die alternierende F-Struktur, in der sich die Polarisierungen von aufeinander folgenden perfekt geordneten Ebenen, z.B. wie  $x, y, x, y, x, \dots$ , abwechseln, die höchste freie Energie. Die Unterschiede in den freien Energien sind allerdings sehr klein, da selbst an der mit Monte Carlo Methoden bestimmten Übergangstemperatur in die ungeordnete Hochtemperaturphase  $x$  lediglich  $x = 0.127$  beträgt.

## B.2 Entwicklungen in Sektor 2

In diesem Sektor ist die Energie des Gitters durch die Anzahl der "2"- und der "β"-Bonds ( $N_2$  und  $N_\beta$ ) bestimmt

$$E = (E_2 + E_\alpha) N_2 - E_\alpha N_\beta \quad (E_\alpha < 0, E_2 > -E_\alpha) \quad .$$

Das Grundniveau ( $N_2 = 0, N_\beta = 0$ ) besteht aus allen möglichen Schichtungen von zusammenpassenden, einfachen Schichten von Würfeln der Klasse 1(2) und Doppelschichten von 2(2)-Würfeln (vgl. Abb. 5.4) entlang irgendeiner kartesischen Achse. In z-Richtung beispielsweise entstehen so x-y-Ebenen, die entweder perfekt antiferro in den Zuständen  $|X\rangle$  und  $|Y\rangle$  oder perfekt ferro im Zustand  $|Z\rangle$  geordnet sind. Die Stapelfolge dieser Ebenen ist im Grundniveau nur dadurch eingeschränkt, daß eine z-Schicht immer zwischen zwei antiferro Schichten eingebettet sein muß und daß in zwei direkt aufeinander folgenden antiferro Schichten die Zustände deckungsgleich angeordnet sein müssen.

Um die bei tiefen Temperaturen stabilisierte Stapelfolge in Abhängigkeit von den Parameterwerten zu bestimmen, genügt es, Einionen Anregungen in die niedrigsten angeregten Niveaus zu betrachten. Für  $(-2E_\alpha < E_2)$  setzt sich das erste angeregte Niveau aus allen Gitterzuständen mit zwei "2"-Bonds und für  $(-2E_\alpha > E_2)$  aus allen Zuständen mit zwei "β"-Bonds zusammen. Das zweite angeregte Niveau ist jeweils das erste angeregte Niveau des anderen Teilsektors. Um die Koeffizienten  $n_1$  und  $n_2$  in den verschiedenen freien Energiereihen zu berechnen, muß man abzählen, wieviel Ionen bei gegebener Stapelfolge geeignet angeregt werden können.

Die NN-Plätze jedes Ions verteilen sich auf drei Schichten. Um zwei "β"-Bonds mit einer Einionen Anregung zu generieren, kommen zwei verschiedene Schichtkonfigurationen in Frage:

1. Das angeregte Ion befindet sich in der mittleren von drei deckungsgleichen NN antiferro Schichten;
2. das angeregte Ion befindet sich in einer ferro Schicht, deren NN-Schichten deckungsgleich antiferro geordnet sind.

Die maximale Anzahl von Einionen Anregungen ins niedrigste Niveau ist für  $(-2E_{\alpha} > E_2)$  aus den sechs Grundzuständen möglich, die ausschließlich aus deckungsgleich geordneten antiferro Schichten aufgebaut sind. In dieser nur aus  $1(2)$ -Würfeln bestehenden Struktur ( $2_1$ -Struktur) kann jedes Ion so angeregt werden, daß zwei " $\beta$ "-Bonds entstehen, in der Struktur mit ferro Schichten hingegen maximal nur jedes zweite. Damit hat im Teilsektor  $(-2E_{\alpha} > E_2)$  bei  $T = 0^+$  die auf einfache Weise geordnete  $2_1$ -Struktur die niedrigste freie Energie.

Im anderen Teilsektor  $(-2E_{\alpha} < E_2)$  sind die Anregungen mit niedrigster Energie diejenigen, bei denen zwei " $\beta$ "-Bonds entstehen. Dazu muß der Zustand auf einem Ion geändert werden, das in einer zwischen zwei ferro Schichten eingebetteten antiferro Schicht sitzt. Damit sind in führender Ordnung bei  $T = 0^+$  alle Strukturen gleich stabil, in denen jede zweite Schicht ferro geordnet ist, wobei es keine Rolle spielt, ob die zwischen den ferro Schichten angeordneten antiferro Schichten deckungsgleich geordnet sind oder nicht. Diese eindimensionale Restunordnung wird aber durch den mit Elementaranregungen ins zweite Niveau verbundenen Entropiegewinn aufgehoben. Die relevanten Einionen Anregungen sind Anregungen von Ionen in den ferro Schichten, durch die genau dann ein Zustand zum zweiten angeregten Niveau mit zwei " $\beta$ "-Bonds entsteht, wenn die Zustände in beiden benachbarten antiferro Schichten deckungsgleich angeordnet sind. Im Teilsektor  $(-2E_{\alpha} < E_2)$  wird deshalb ebenfalls bei  $T = 0^+$  eine Struktur mit sehr einfacher Stapelfolge stabilisiert, die nur aus  $2(2)$ -Würfeln besteht ( $2_2$ -Struktur) und in der sich entlang einer kartesischen Achse ferro Schichten mit deckungsgleich geordneten antiferro Schichten abwechseln.

Bei  $-2E_\alpha = E_2$  sind bei  $T = 0^+$  die  $2_1^-$  und die  $2_2^-$  Struktur bezüglich der freien Energie in den beiden niedrigsten nichttrivialen Ordnungen entartet.

ANHANG C : Beweis einer Behauptung aus Abschnitt 5.1.2.3

In diesem Anhang wird bewiesen, daß beim GOSX Modell mit Kopplungsparametern aus Sektor 4 die in Kapitel 5, Abschnitt 5.1.2.3, aufgestellte Behauptung gilt, nach der die Wahrscheinlichkeit, Gitterzustände mit 3(4)-Würfel zu finden, bei  $T = 0$  im unendlich ausgedehnten Gitter verschwindet. Der im weiteren vorgestellte Beweis stammt von L.L. Hirst (Hoppe und Hirst 1985d).

Die Gesamtentartung des Grundniveaus des Gitters aus  $L \times L \times L = N$  Ionen,  $Z_0(N)$ , setzt sich aus den  $Z_0^O(N) = 4 \times 3^{N/4}$  Grundzuständen ohne 3(4)-Würfel und den  $\Delta Z_0$  Grundzuständen zusammen, die solche Würfelzustände enthalten. Die Wahrscheinlichkeit, bei  $T = 0$  das Gitter in einem Zustand mit 3(4)-Würfeln zu finden, ist durch den Quotienten  $\Delta Z_0 / Z_0$  bestimmt. Um eine obere Schranke auf diese Größe herzuleiten, muß man sich daran erinnern, daß 3(4)-Würfel im Gitter nur als Teil von ganzen Spalten aus  $L$  solchen Würfeln möglich sind, die sich entlang einer kartesischen Richtung durch das ganze Gitter erstrecken. Sei die Anzahl der Spalten entlang der x-, y- und der z-Achse gleich  $k$ ,  $l$  und  $m$ , und sei  $n = k + l + m$ . Man kann nun die Gesamtzahl der Gittergrundzustände mit 3(4)-Würfeln dadurch ermitteln, daß man eine feste Anzahl von Spalten vorgibt ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), dann die verschiedenen Möglichkeiten bestimmt, wie die Spalten in das Gitter eingepaßt werden können und schließlich abzählt, wieviel freie Ionen im Rest des Gitters übrig geblieben sind. Jede 3(4)-Spalte kann mit jedem der zwölf Würfelzustände aus 3(4) begonnen werden. Da jede Würfelschicht senkrecht zu einer kartesischen Richtung aus  $L^2$ -Würfeln besteht, gibt es folglich  $12 \times L \times L$  Möglichkeiten, eine Spalte im Gitter unterzubringen, aber nicht mehr wie  $(12 \times L \times L)^n$  Möglichkeiten,  $n$  3(4)-Spalten im Gitter anzuordnen. Jede einzelne 3(4)-Spalte fixiert den Zustand auf  $L$  freien Plätzen und "kostet" also  $L$  freie Ionen. Sind mehrere parallel orientierte 3(4)-Spalten benachbart, dann ist der relative Verlust an freien Plätzen geringer. Im günstigsten Fall, wenn eine 3(4)-Spalte mit jeder Seite an andere 3(4)-Spalten stößt, ist der von einer

Spalte zu verantwortende Gesamtverlust an freien Ionen  $L/4$ .  
 Legt man daher  $n$  3(4)-Spalten ins Gitter, dann bleiben  
 höchstens  $(N-nL)/4$  freie Ionen im Restkristall übrig. Da-  
 mit kann man die Gesamtzahl der Zustände mit  $n$  3(4)-Spal-  
 ten über  $(12 \times L \times L)^n \times 3^{(N-nL)/4}$  nach oben abschätzen.  
 Folglich gilt für die Gesamtzahl der Gitterzustände mit  
 3(4)-Würfeln  $\Delta Z_O$ :

$$\Delta Z_O < \sum_{n=1}^{\infty} (12 \cdot L^2)^n 3^{(N-nL)/4} = 3^{N/4} \mu / (1-\mu) ,$$

wobei

$$\mu = 12 \cdot L^2 3^{-L/4} .$$

Damit ist die Wahrscheinlichkeit, Gitterzustände mit 3(4)-  
 Würfeln zu finden, bei  $T = 0$  durch

$$\Delta Z_O / Z_O < \Delta Z_O / Z_O^0 < \mu / 4(1-\mu)$$

nach oben beschränkt und verschwindet folglich im thermody-  
 namischen Limes  $L \rightarrow \infty$ .

ANHANG D : Analytische Auswertung der Molekularfeldgleichungen  
bei tiefen Temperaturen in Sektor 1

Nutzt man die Normierungsbedingungen

$\bar{P}_x(i) + \bar{P}_y(i) + \bar{P}_z(i) = 1$  aus, um die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands  $|Z\rangle$  auf allen Plätzen des Elementarwürfels zu eliminieren, so erhält man durch partielles Ableiten der freien Energie des Würfels nach den verbleibenden 16 unabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeiten die folgenden Selbstkonsistenzgleichungen zur Bestimmung der stabilen  $\bar{P}_Q(i)$  :

$$\bar{P}_x(n) = \frac{e^{-J_{2n}/k_B T}}{\left( e^{-J_{2n}/k_B T} + 1 \right) \left( e^{-J_{2n-1}/k_B T} + 1 \right) - 1} \quad (D.1)$$

$$\bar{P}_y(n) = \frac{e^{-J_{2n-1}/k_B T}}{\left( e^{-J_{2n}/k_B T} + 1 \right) \left( e^{-J_{2n-1}/k_B T} + 1 \right) - 1} ;$$

$n$  durchläuft die Werte  $1, 2, \dots, 8$  und bezeichnet die Würfelplätze wie in Abb. 5.2. Die 16 Größen  $J_1, J_2, \dots, J_{16}$  sind Abkürzungen für bestimmte Kombinationen der  $\bar{P}_Q(i)$  und sind folgendermaßen definiert:

$$J_1 = 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(5) - \bar{P}_y(5) - \bar{P}_x(2) \right\} \\ + 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_y(5) - \bar{P}_y(2) - 2\bar{P}_x(4) - \bar{P}_y(4) + 1 \right\}$$

$$J_2 = 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(5) - \bar{P}_y(5) - \bar{P}_y(4) \right\} \\ + 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_x(5) - \bar{P}_x(4) - 2\bar{P}_y(2) - \bar{P}_x(2) + 1 \right\}$$

$$J_3 = 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(6) - \bar{P}_y(6) - \bar{P}_x(1) \right\} \\ + 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_y(6) - \bar{P}_y(1) - \bar{P}_y(3) - 2\bar{P}_x(3) + 1 \right\}$$

$$\begin{aligned} J_4 &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(6) - \bar{P}_y(6) - \bar{P}_y(3) \right\} \\ &+ 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_x(6) - \bar{P}_x(3) - 2\bar{P}_y(1) - \bar{P}_x(1) + 1 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_5 &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(7) - \bar{P}_y(7) - \bar{P}_x(4) \right\} \\ &+ 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_x(7) - \bar{P}_y(4) - \bar{P}_y(2) - 2\bar{P}_x(2) + 1 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_6 &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(7) - \bar{P}_y(7) - \bar{P}_y(2) \right\} \\ &+ 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_x(7) - \bar{P}_x(2) - 2\bar{P}_y(4) - \bar{P}_x(4) + 1 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_7 &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(8) - \bar{P}_y(8) - \bar{P}_x(3) \right\} \\ &+ 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_x(8) - \bar{P}_y(3) - \bar{P}_y(1) - 2\bar{P}_x(1) + 1 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_8 &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(8) - \bar{P}_y(8) - \bar{P}_y(1) \right\} \\ &+ 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_x(8) - \bar{P}_x(1) - 2\bar{P}_y(3) - \bar{P}_x(3) + 1 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_9 &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(1) - \bar{P}_y(1) - \bar{P}_x(6) \right\} \\ &+ 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_y(1) - \bar{P}_y(6) - \bar{P}_y(8) - 2\bar{P}_x(8) + 1 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{10} &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(1) - \bar{P}_y(1) - \bar{P}_y(8) \right\} \\ &+ 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_x(1) - \bar{P}_y(6) - 2\bar{P}_y(6) - \bar{P}_x(8) + 1 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{11} &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(2) - \bar{P}_y(2) - \bar{P}_y(5) \right\} \\ &+ 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_x(2) - \bar{P}_y(5) - \bar{P}_y(7) - 2\bar{P}_x(7) + 1 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{12} &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(2) - \bar{P}_y(2) - \bar{P}_y(7) \right\} \\ &+ 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_x(2) - \bar{P}_x(7) - 2\bar{P}_y(5) - \bar{P}_x(5) + 1 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{13} &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(3) - \bar{P}_y(3) - \bar{P}_x(8) \right\} \\ &+ 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_y(3) - \bar{P}_y(8) - \bar{P}_y(6) - 2\bar{P}_x(6) + 1 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 J_{14} &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(3) - \bar{P}_y(3) - \bar{P}_y(6) \right\} \\
 &\quad + 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_x(3) - \bar{P}_x(6) - \bar{P}_x(8) - 2\bar{P}_y(8) + 1 \right\} \\
 J_{15} &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(4) - \bar{P}_y(4) - \bar{P}_x(7) \right\} \\
 &\quad + 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_y(4) - \bar{P}_y(7) - \bar{P}_y(5) - 2\bar{P}_x(5) + 1 \right\} \\
 J_{16} &= 2(E_\alpha + E_2) \left\{ 1 - \bar{P}_x(4) - \bar{P}_y(4) - \bar{P}_y(5) \right\} \\
 &\quad + 2E_\alpha \left\{ \bar{P}_x(4) - \bar{P}_x(5) - 2\bar{P}_y(7) - \bar{P}_y(7) + 1 \right\} .
 \end{aligned}$$

Bei sehr tiefen Temperaturen werden die  $\bar{P}_x(n)$  und die  $\bar{P}_y(n)$  nur geringfügig von den Besetzungswahrscheinlichkeiten der Bahnzustände bei  $T = 0$  abweichen. Betrachtet man als Beispiel Parameter aus Sektor 1, dann sind die in Frage kommenden Nullpunktswahrscheinlichkeiten  $P_x^0$  und  $P_y^0$  durch die Würfelzustände der Klasse 1(1) festgelegt, also z.B.  $P_x^0(n) = 1$ ,  $P_y^0(n) = 0$  für alle  $n = 1, 2, 3, \dots, 8$ . Um die Korrekturen zu den  $P_Q^0(n)$  bei tiefen Temperaturen zu berechnen, genügt es, das Gleichungssystem (D.1) einmal zu iterieren, d.h. man setzt die  $P_Q^0$  in die  $J_1, J_2, \dots, J_{16}$  ein und erhält

$$\bar{P}_x(n) = \frac{1}{2\lambda + 1} = 1 - 2\lambda + 4\lambda^2 - \dots ,$$

$$\bar{P}_y(n) = \frac{\lambda}{2\lambda + 1} = \lambda - 2\lambda^2 + \dots ,$$

wobei

$$\lambda = e^{2(E_2 + 2E_\alpha)/k_B T} \ll 1 \quad \text{für} \quad T \ll 1 .$$

Mit  $\bar{P}_x(n) + \bar{P}_y(n) + \bar{P}_z(n) = 1$  folgt

$$\bar{P}_z(n) = \frac{1}{2\lambda + 1} = \bar{P}_y(n) = \lambda - 2\lambda^2 + \dots .$$

Setzt man diese Ergebnisse in (5.18) ein, so erhält man die folgende Entwicklung für die freie Energie des Würfels

$$\begin{aligned}
 F_{PW}/8 &= (E_2 + 2E_\alpha) \left\{ (1 - 2\lambda + 4\lambda^2)^2 + 2(\lambda - 2\lambda^2)^2 \right\} \\
 &+ k_B T \left\{ (1 - 2\lambda + 4\lambda^2) \ln (1 - 2\lambda + 4\lambda^2) + 2(\lambda - 2\lambda^2) \ln (1 - 2\lambda) \right\} \\
 &+ k_B T \cdot 2(\lambda - 2\lambda^2) \cdot 2(E_2 + 2E_\alpha)/k_B T \\
 &= (E_2 + 2E_\alpha) \left\{ 1 + 6\lambda^2 \right\} - 2 k_B T \left\{ \lambda + \lambda^2 \right\} .
 \end{aligned}$$

LITERATURVERZEICHNIS

- Abragam A und Bleaney B (1970): Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions (Clarendon Press Oxford)
- Ashkin J und Teller E (1943) Phys. Rev. 64 178
- Banavar J R, Grest G S und Jasnow D (1980) Phys. Rev. Lett. 45 1424
- Banavar J R, Grest G S und Jasnow D (1982) Phys. Rev. B25 4936
- Banavar J R und Wu F Y (1984) Phys. Rev. B29 1511
- Bayter R (1982) Proc. Roy. Soc. London A383 43
- Berlin T und Kac M (1952) Phys. Rev. 86 821
- Bideaux R, Carton J P, Conte R und Villain J (1981) in: Lecture Notes in Physics Band 149 (Springer Verlag Berlin)
- Binder K (1976) in: Phase Transitions and Critical Phenomena Hrsg.: Domb C und Green M S Band 5B (Academic Press London)
- Binder K (1979) in: Monte Carlo Methods in Statistical Physics (Springer Verlag Berlin)
- Binder K (1981) Z. Phys. B45 61
- Binder K (1984) Phys. Bl. 40 53
- Binder K und Landau D P (1984) Phys. Rev. B30 1477
- Binder K (1985) J. Comput. Phys. 59 1
- Brout R (1965): Phase Transitions (W.A. Benjamin, Inc. New York)
- Danielian A (1964) Phys. Rev. 133 A1344
- Ehrenfest P (1933) Proc. Amsterdam Acad. 36 153
- Feller W (1950): An Introduction to Probability Theory and its Applications Band I (Wiley New York)

- Ferdinand A E und Fisher M E (1969) Phys. Rev. 185 832
- Fisher M E (1967) Rept. Prog. Phys. 30 615
- Friedberg R und Cameron J E (1970) J. Chem. Phys. 52 6049
- Hammersley J M und Handscomb D C (1967): Monte Carlo Methods  
(Methuen London)
- Hill T L (1963): Thermodynamics of Small Systems Part I  
(W.A. Benjamin, Inc. New York)
- Hirst L L (1985) in Vorbereitung
- Höck K H, Schröder G und Thomas J (1978) Z. Phys. B30 403
- Hoppe B (1981) Diplomarbeit Universität Frankfurt/Main
- Hoppe B und Hirst L L (1983) J. Phys. C: Solid State Phys. 16  
1919
- Hoppe B, Liebmann R und Hirst L L (1983) J. Phys. C: Solid  
State Phys. 16 1933
- Hoppe B und Hirst L L (1984) Verhandlungen der DPG 1/1984  
(Physik Verlag Weinheim). Eine ausführliche Darstellung  
ist in Vorbereitung.
- Hoppe B und Hirst L L (1985a) zur Veröffentlichung eingereicht
- Hoppe B und Hirst L L (1985b) J. Phys. A: Math. Gen. 18 3375
- Hoppe B und Hirst L L (1985c) J. Mag. Magn. Mater. im Druck
- Hoppe B und Hirst L L (1985d) in Vorbereitung
- Ising E (1925) Z. Phys. 31 253
- Jahn H A und Teller E (1937) Proc. Roy. Soc. A161 220
- Kugel K I und Chomsky D I (1982) Sov. Phys. Usp. 25 231
- Kramers H A (1934) Physica 1 182
- Landau D P (1976) Phys. Rev. B13 2997

- Landau L D und Lifschitz M E (1969): Statistical Physics  
(Pergamon Press New York)
- Lieb E H (1967) Phys. Rev. 162 162
- Liebmann R (1981) Phys. Lett 85A 59
- Liebmann R (1982) Z. Phys. B45 243
- Liebmann R (1984) Habilitationsschrift Universität Frankfurt/  
Main
- Ma S K (1976): Modern Theory of Critical Phenomena (W.A. Benjamin, Inc. New York)
- Mackenzie N D und Young A P (1981) J. Phys. C: Solid State Phys.  
14 3927
- Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N , Teller A H und  
Teller E (1953) J. Chem. Phys. 21 108
- Mouritsen O G, Knak Jensen S J und Frank B (1981) Phys. Rev.  
B23 976
- Mouritsen O G (1984): Computer Studies of Phase Transitions and  
Critical Phenomena (Springer Verlag Berlin)
- Nagai O, Miyatake Y, Yamada Y und Diep H T (1985) in: Proceedings  
of the International Conference on Magnetism ICM '85, er-  
scheint in J. Mag. Magn. Mater.
- Nagle J F (1966) J. Math. Phys. 7 1484
- Nusser H und Wagner M (1979) Physica 98A 118
- Ono I und Matsuoka Y (1976) J. Phys. Soc. Japan 41 1425
- Onsager L (1944) Phys. Rev. 65 117
- Pauling L (1935) J. Am. Chem. Soc. 57 2680
- Percus J K (1971): Combinatorial Methods (Springer Verlag Berlin)
- Potts R B (1952) Proc. Cam. Phil. Soc. 48 106

Slawny J (1979) J. Stat. Phys. 20 711

Smart J S (1966): Effective Field Theories of Magnetism  
(W.B. Saunders, Philadelphia)

Stanley H E (1971): Introduction to Phase Transitions and  
Critical Phenomena (Oxford University Press London)

Stanley H E (1972) in: Phase Transitions and Critical Phenomena  
Hrsg.: Domb C und Green M S Band 3 (Academic Press London)

Stephenson J (1964) J. Math. Phys. 5 1009

Sütö A (1981) Z. Phys. B44 121

Toulouse G (1977) Commun. Phys. 2 115

Wannier G H (1950) Phys. Rev. 79 357

Wilson K G und Kogut J (1974) Phys. Rep. 12C 75

Woods W W (1968) in: Physics of Simple Liquids Hrsg.: Temperley  
H N W, Rowlinson J S und Rushbrooke G S (North-Holland  
Amsterdam)

Wu F Y (1982) Rev. Mod. Phys. 54 235

Wu F Y (1984) J. Appl. Phys. 55 2421

Yang C N und Lee T D (1952) Phys. Rev. 87 404

Yasamura K und Oguchi T (1984) J. Phys. Soc. Japan 53 515

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. L. L. Hirst für die Anregung zu dieser Arbeit herzlich danken sowie für sein beständiges Interesse an ihrem Fortgang, das in vielen nützlichen Hinweisen zum Ausdruck gekommen ist.

Außerdem bedanke ich mich bei allen Mitgliedern des Instituts für Theoretische Physik der Universität Frankfurt/M. für zahlreiche anregende Diskussionen, insbesondere aber bei Matthias Schöbinger, Dieter Hackenbracht, Klaus Horn und Rainer Liebmann, dem ich zudem für angenehme Zusammenarbeit danken möchte.

Dem Sonderforschungsbereich 65, Frankfurt-Darmstadt, und der Herrmann Willkomm Stiftung bin ich wegen finanzieller Unterstützung zu Dank verpflichtet und der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt wegen Bereitstellung von Computerzeit.

Bei Frau Hanna-Daoud möchte ich mich für das Schreiben des Manuskriptes und bei Frau Boffo für das Anfertigen der Zeichnungen bedanken.



## Lebenslauf

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Name          | Hoppe                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Vornamen      | Ernst <u>Bernhard</u>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Geburtsdatum  | 17. 2. 55                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Geburtsort    | Gelnhausen/Hessen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Familienstand | geschieden                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| Kinder        | keine                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Wehrdienst    | Grundwehrdienst: 1.10.73 - 31.12.74                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Ausbildung    | 19.6.73 Abitur am Grimmelshausen<br>Gymnasium in Gelnhausen<br>1.4.75 Beginn des Physikstudiums an<br>der Johann Wolfgang Goethe-<br>Universität in Frankfurt/M.<br>28.7.77 Diplom-Vorprüfung<br>22.12.81 Abschluß des Studiums mit der<br>Diplom-Hauptprüfung<br>2.1.82 Beginn der Dissertation bei<br>Prof. Dr. Hirst an der Johann<br>Wolfgang Goethe-Universität in<br>Frankfurt/M. |
| Beschäftigt   | als wissenschaftlicher Mitarbeiter am<br>Institut für Teoretische Physik an<br>der Johann Wolfgang Goethe-Universität<br>in Frankfurt/M.                                                                                                                                                                                                                                                |









